

Ozonierung von Alkenen in Alkoholen als Lösungsmittel

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Eberhard Rischbieter
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. A. Schumpe

2. Referent: Prof. Dr. J. Klein

eingereicht am: 08.06.2000

mündliche Prüfung (Disputation) am: 31.08.2000

Druckjahr: 2000

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikation

Rischbieter, E., Stein, H. und Schumpe, A. (2000), Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions. *J. Chem. Eng. Data*, **45**(2), 338-340.

Tagungsbeiträge

Rischbieter, E., Jordan, U. und Schumpe, A. (1998), Ozonization of cycloalkenes in ethanol. Vortrag: 13th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA'98), Reaction Engineering, Praha, Czech Republic.

Rischbieter, E., Jordan, U. und Schumpe, A. (1999), Ozonierung von Cycloalkenen in Ethanol. Poster: DECHEMA-Jahrestagungen '99, Fachtreffen Reaktionstechnik, Wiesbaden.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Juni 2000 am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig fertiggestellt.

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. Dr. Adrian Schumpe für die Anregung zu dieser Arbeit, die zahlreichen konstruktiven Diskussionen und seine freundliche Betreuung.

Herrn Prof. Dr. Joachim Klein danke ich für die Übernahme des zweiten Referats.

Ferner danke ich allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie den Mitarbeitern der Institutswerkstatt für ihre Unterstützung beim Aufbau der Meßapparatur.

Mein spezieller Dank richtet sich an meine Familie und Freunde, insbesondere an meine Eltern Erika und Günter und meine Frau Ana, für ihre fortwährende persönliche Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Verwendung von Ozon	5
2.1.1	Der Criegee-Mechanismus	5
2.1.2	Ozonolyse in der industriellen Synthese	7
2.1.3	Wasser- und Abwasserbehandlung	9
2.2	Stoffübergang in Gas-Flüssig-Reaktoren	10
2.2.1	Stoffübergangskoeffizienten und -widerstände	11
2.2.2	Stofftransportbeschleunigung	14
2.3	Kinetik der Ozonierung	16
2.4	Ozonlöslichkeiten	17
3	Durchführung und Auswertung	22
3.1	Verwendete Geräte und Chemikalien	22
3.2	Messung von Stoffübergangskoeffizienten	25
3.3	Meßapparatur für die Ozonierungsreaktionen	33
3.4	Meßapparatur für die Löslichkeitsmessungen	38
4	Ozonlöslichkeiten	41
4.1	Löslichkeit in Ethanol und Methanol	41
4.2	Löslichkeiten in wäßrigen Salzlösungen	43
4.2.1	Meßergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen	44
4.2.2	Modellparameter zur Abschätzung von Ozonlöslichkeiten	50
5	Ozonierung von Cycloocten und Cyclododecen in Ethanol	53
5.1	Flüssigkeits- und gasseitige Stoffübergangskoeffizienten	53
5.2	Ozonierung	57
6	Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol	66
6.1	Untersuchung der Kinetik	66
6.2	Flüssigkeits- und gasseitige Stoffübergangskoeffizienten	72

6.3	Stofftransportbeschleunigung bei ebener Phasengrenzfläche	74
7	Auslegung einer Blasensäule für die Ozonierung von Maleinsäure-	
	dimethylester	82
7.1	Aufstrombetrieb	84
7.2	Abstrombetrieb	90
8	Zusammenfassung	96
9	Literaturverzeichnis	99
10	Symbolverzeichnis	103
11	Anhang	107

1 Einleitung

Die Ozonierung findet Anwendung in zwei sehr unterschiedlichen Bereichen, nämlich einerseits in der präparativen organischen Chemie als selektive Reaktion von Ozon mit ungesättigten Verbindungen und andererseits in der Wasser- und Abwasserbehandlung als wirksame Oxidationsreaktion zum Abbau einer Vielzahl unerwünschter Substanzen und Mikroorganismen. Der letztgenannte Bereich ist dabei das Haupteinsatzgebiet für Ozon.

In der Literatur über die Ozonchemie treten oft die Begriffe Ozon(is)ierung und Ozonolyse auf, sie werden allerdings häufig uneindeutig verwendet. Mit dem Ausdruck Ozonierung (Ozonisierung) wird in dieser Arbeit allgemein der Angriff von Ozon auf jegliche Substanz und speziell bezüglich der Alkene die selektive Anlagerung an eine C=C-Doppelbindung bezeichnet. Bei der Behandlung von Wasser oder Abwasser mit Ozon spricht man von Ozonierung. Ozonolyse hingegen meint die Ozonierung von Alkenen oder allgemeiner von ungesättigten organischen Verbindungen mit anschließender Spaltung der entstandenen Ozonide.

Die Ozonchemie begann mit den Arbeiten von Christian Friedrich Schönbein, der als Entdecker des Ozons gilt (Schönbein 1840) und ihr den Namen gab, der vom griechischen Wort *ozein* (riechen) abgeleitet wurde. Eine bedeutende Rolle in der Entwicklung spielte Carl Dietrich Harries, der viele Arbeiten über die Chemie des Ozons veröffentlichte (Harries 1903). Durch ihn wurde die Ozonolyse in der organischen Chemie als wichtige Reaktion etabliert. Ein klassisches Beispiel für eine Anwendung von Ozon ist die von Harries durchgeführte Konstitutionsermittlung von Naturkautschuk. Dieser liefert nämlich als Ozonolyseprodukt ausschließlich Lävulinaldehyd, was auf die Polyisoprenstruktur von Naturkautschuk schließen lässt. Harries heiratete in die Firma von Siemens ein, welche die ersten kommerziellen Ozongeneratoren herstellte. Die moderne Ozonchemie begann dann mit den Arbeiten von Rudolf Criegee ab 1949 (Criegee und Wenner 1949, Criegee 1953). Er trug bedeutenden Anteil an der Aufklärung des Mechanismus der Ozonolyse, der nach ihm Criegee-Mechanismus genannt wird. Dieser Mechanismus ist bis heute anerkannt und nur in Details modifiziert, die mit modernen Techniken untersucht werden können (vgl. Kapitel 2.1.1).

Obgleich die Ozonolyse eine selektive Reaktion mit einem Alken erlaubt und auch prinzipiell zu einer klassischen Synthesereaktion in der präparativen organischen Chemie geworden ist, haben nicht viele Synthesen im industriellen Maßstab Bedeutung gewonnen. Dies mag einerseits an den recht hohen Kosten der Ozonerzeugung liegen, liefern die kommerziellen Ozonisatoren doch nur wenige Prozent Ausbeute an Ozon. Dieser Anteil wird noch geringer, wenn der Ozonisator mit einem Luftstrom anstelle von reinem Sauerstoff beschickt wird. Ein weiterer Grund mag die Notwendigkeit sehr milder Reaktionsbedingungen sein, da Ozonolysen in der Regel sehr schnelle und auch stark exotherme Reaktionen sind. Außerdem muß bei organischen Lösungsmitteln die Ozonierung derselben berücksichtigt werden, sowie das Auftreten peroxidischer Produkte, die unter bestimmten Bedingungen zur Explosion führen können. Eine weit größere Anwendung findet die Ozonierung in der Behandlung von Abwässern, häufig industrieller Abwässer, aber auch in der Aufbereitung von Trinkwasser. Ozon ist in der Herstellung zwar teurer als das oft verwendete Chlor, ist aber ebenfalls sehr reaktiv und hinterläßt als Zerfallsprodukt schließlich nur Sauerstoff.

Ozonierungen laufen naturgemäß als Mehrphasenreaktionen (Gas/Flüssig-Reaktionen) ab. Ziel dieser Arbeit ist die reaktionstechnische Untersuchung der Ozonierung im Hinblick auf Stofftransport-Phänomene, besonders die Beschleunigung des Stofftransports durch chemische Reaktionen und den Gasphasewiderstand. Ein Aspekt dabei ist, ob und in wie weit der gasseitige Anteil zum Gesamt-Stofftransportwiderstand beiträgt und somit bei einer Reaktorauslegung Berücksichtigung finden sollte. Er ist dann bedeutend, wenn die Löslichkeit des Gases im verwendeten Lösungsmittel groß ist und die Reaktion besonders schnell abläuft. Als Modellreaktionen wurde einerseits die Ozonierung von Cycloocten und Cyclododecen in Ethanol und andererseits die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol untersucht. Letztere wurde ausgewählt, weil sie aufgrund ihrer industriellen Anwendung besonders interessant erscheint. Sie stellt den ersten Schritt bei der Herstellung von Glyoxylsäure aus Maleinsäuredimethylester dar. Hier können bei Kenntnis der Kinetik und Hydrodynamik unter Annahme bestimmter Betriebsbedingungen und der Produktionshöhe Aussagen über mögliche Reaktoren getroffen werden.

Ferner ist für industrielle Prozesse die Kenntnis der Löslichkeit der gasförmigen Reaktionskomponente ein wichtiger Parameter. Ozonlöslichkeiten liegen jedoch nur

in geringem Maße vor, nämlich für solche Medien, die gegen Ozon inert sind. So ist ein weiterer Aspekt der Arbeit die Messung von Ozonlöslichkeiten und die Modellbildung für deren Abschätzung.

2 Theoretische Grundlagen

Ozon ist die allotrope Modifikation des Sauerstoffs, die aus drei Sauerstoffatomen besteht (O_3). Es wird vorwiegend aus molekularem Sauerstoff (O_2) hergestellt. Dazu wird dieser im ersten Schritt in einer endothermen Reaktion in Sauerstoffatome gespalten. Ein Sauerstoffatom reagiert anschließend mit einem weiteren Sauerstoffmolekül exotherm zu Ozon. Es ergibt sich eine endotherme Brutto-Gleichgewichtsreaktion: $142,8 \text{ kJ} + 1\frac{1}{2} \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3$. Ozon ist thermodynamisch instabil, das Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur nahezu vollständig auf der Seite des Sauerstoffs, selbst bei hohen Temperaturen ist dies noch der Fall. Eine thermische Herstellung ist also ineffektiv. Erzeugt man Ozon jedoch durch Zufuhr elektrischer, photochemischer oder chemischer Energie bei milden Temperaturen, so zerfällt es nur langsam wieder zu Sauerstoff. Es ist eine kinetisch metastabile Verbindung. Der Zerfall kann aber katalytisch stark beschleunigt werden. Dies ist besonders wichtig, da man so das Restozon aus einem Ozonprozeß vernichten kann.

Die am weitesten verbreitete Methode ist die Zuführung elektrischer Energie nach dem Prinzip des Siemens'schen Ozonisators. Dabei strömt ein trockener Sauerstoff- oder Luftstrom zwischen zwei coaxialen Glasröhren hindurch. Die innere Röhre ist innen, die äußere außen mit einer Metallelektrode belegt. Bei Anlegen einer Hochspannung findet eine *stille* Entladung statt, bei der die notwendigen Sauerstoffatome gebildet werden. Hier ist der Gebrauch von Sauerstoff als Gasstrom vorzuziehen. Bei Verwendung eines Luftstroms wird zur Herstellung einer bestimmten Menge Ozon deutlich mehr Energie verbraucht, und es entstehen Stickoxide als unerwünschte Nebenprodukte.

Photochemisch wird Sauerstoff durch ultraviolettes Licht der Wellenlänge $\lambda < 242 \text{ nm}$ gespalten und kann so mit weiterem Sauerstoff zu Ozon reagieren. Ozon wiederum absorbiert längerwelliges ultraviolettes Licht der Wellenlänge $\lambda < 310 \text{ nm}$. Dies ist aus der Ozonchemie der Erdatmosphäre bekannt. Dort wird durch die Bildung einer geringen Gleichgewichtskonzentration an Ozon aus dem Luftsauerstoff ein Teil des ultravioletten Lichts der Wellenlänge $\lambda < 310 \text{ nm}$ gefiltert und in Wärme umgewandelt. Die UV-Lichtabsorption wird auch zur Ozonmessung in der Gasphase genutzt.

2.1 Verwendung von Ozon

2.1.1 Der Criegee-Mechanismus

Wie bereits erwähnt, ist der von Criegee entwickelte Mechanismus der Alkenspaltung durch Ozon bis heute anerkannt. Es ist jedoch eine recht komplexe Reaktion, da die einzelnen Teilschritte in Abhängigkeit verschiedener Parameter stark variieren können (Criegee 1973). So ist beispielsweise die Wahl des Reaktionsmediums genauso entscheidend wie die Anzahl und die Art der Substituenten an der Doppelbindung des Alkens.

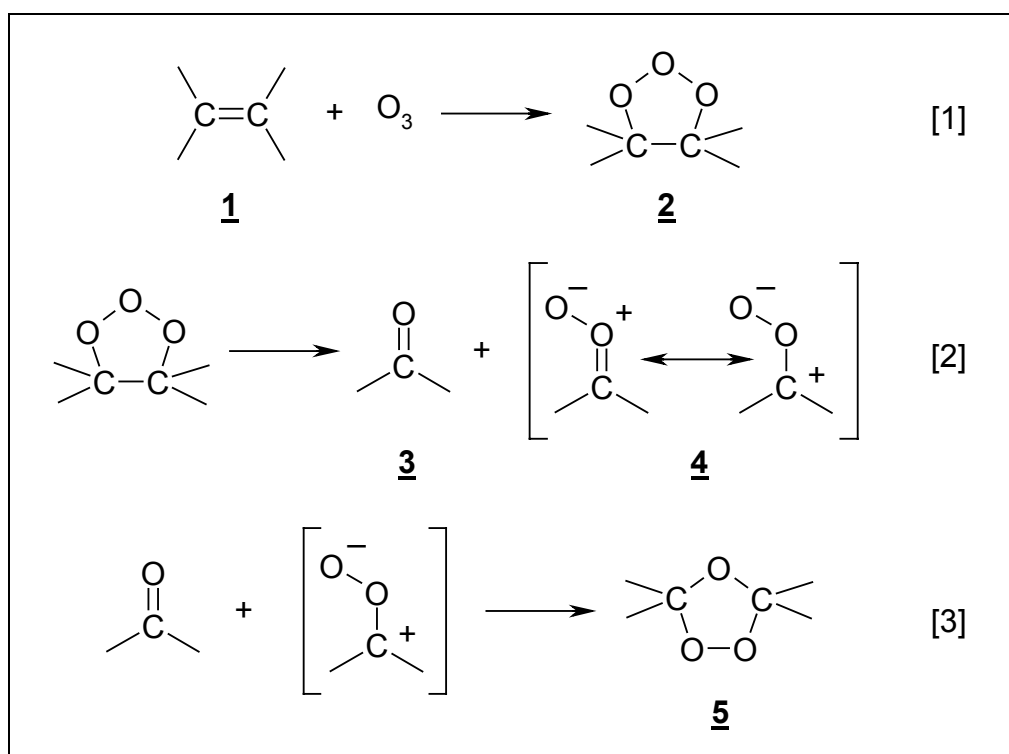


Abb. 2.1: Mechanismus der Ozonierung nach Criegee (1973).

Der Mechanismus der Ozonierung ist in Abb. 2.1 dargestellt. Im ersten Schritt reagiert Ozon aufgrund seiner Elektronenstruktur als 1,3-Dipol in einer [3+2]-Cycloaddition mit der Doppelbindung des jeweiligen Alkens (**1**). Das dabei entstehende 1,2,3-Trioxolan (**2**) wird als Primärozonid bezeichnet. Dieses ist aber aufgrund der -O-O-O-Bindung sehr energiereich und zerfällt im zweiten Teilschritt selbst bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt sehr schnell unter Spaltung der C-C-Bindung und einer der O-O-Bindungen zu einem Aldehyd oder Keton (**3**), je nach Art der Substitution, und einem Zwitterion, dem Carbonyloxid (**4**). Dieses ist ebenfalls eine

sehr reaktive Verbindung, die nun mehrere mögliche Folgereaktion eingehen kann. So kann sich das Carbonyloxid im dritten Schritt mit der gebildeten Carbonylverbindung (3) in einer weiteren 1,3-dipolaren Cycloaddition zum Sekundärozonid (5) verbinden, dem eigentlichen Ozonid, welches auch stabiler als das Primärozonid ist. Beim Sekundärozonid handelt es sich um ein 1,2,4-Trioxolan.

Ob das Sekundärozonid jedoch gebildet wird, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Das Carbonyloxid ist also die Schnittstelle, von der aus verschiedene Reaktionswege auftreten. In Abb. 2.2 sind mögliche Folgereaktionen des Carbonyloxids schematisch dargestellt.

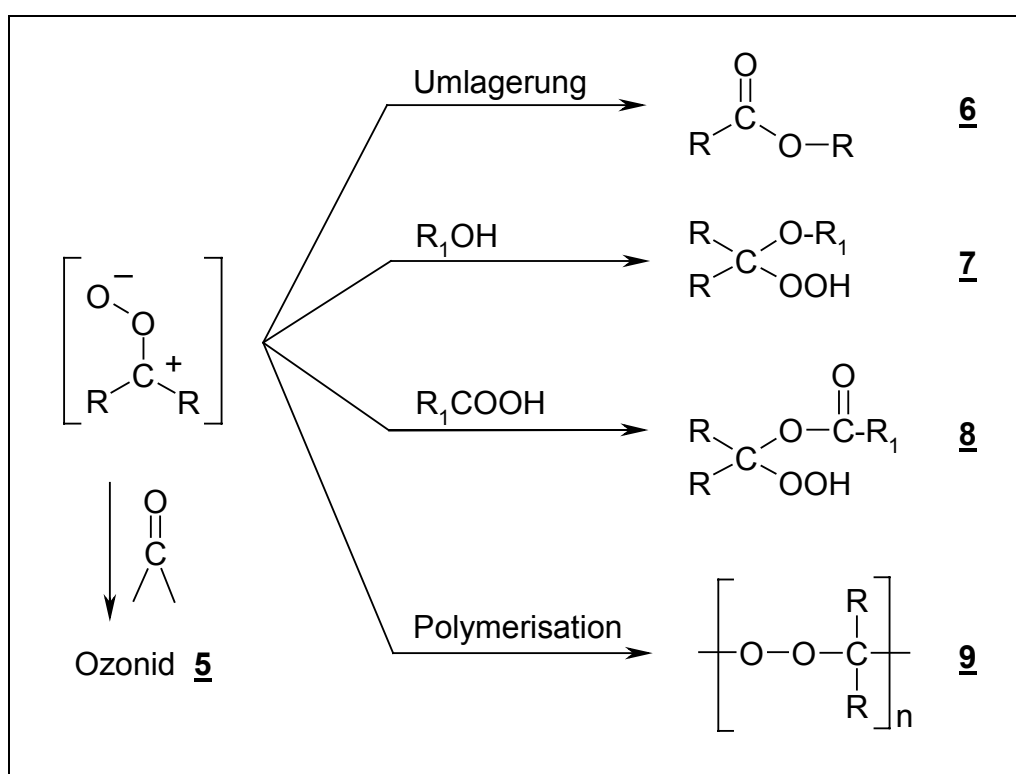


Abb. 2.2: Folgereaktionen des Carbonyloxids nach Heins und Witthaus (1984).

So ist die Umlagerung zu einem Ester möglich, ähnlich einer Baeyer-Villiger-Reaktion, bei der ein Sauerstoffatom einer peroxidischen Verbindung in eine benachbarte C-C-Bindung hineinwandert (6). Eine wichtige Rolle spielt bei der Ozonierung das Lösungsmittel. Verwendet man nämlich statt eines inerten Lösungsmittels ein protonenaktives, beispielsweise einen Alkohol, Wasser oder eine Carbonsäure, so greift das Lösungsmittel aktiv in die Folgereaktion ein. Es vermag nämlich das Carbonyloxid durch eine Addition zu stabilisieren, so daß bei Verwendung eines

Alkohols ein α -Alkoxyhydroperoxid (**7**) und bei Verwendung einer Carbonsäure ein α -Acyloxyhydroperoxid (**8**) entsteht. Diese können auf verschiedene Weise weiter behandelt werden: Hydrolyse führt zum Keton oder Aldehyd, Oxidation zum Keton oder zur Carbonsäure, Reduktion zum Keton, Aldehyd oder Alkohol. Ferner kann es zur Polymerisation des Carbonyloxids kommen, die zu oligomeren oder polymeren Peroxiden führt (**9**). Im Falle der Ozonierung eines Alkens mit vierfach substituierter Doppelbindung wiederum wird häufig die Dimerisierung des Carbonyloxids zum Tetroxan beobachtet. Es ergeben sich also eine Reihe von Möglichkeiten, die Ozonierung als Syntheseweg zu nutzen, allerdings stehen dem die schon genannten Schwierigkeiten entgegen.

2.1.2 Ozonolyse in der industriellen Synthese

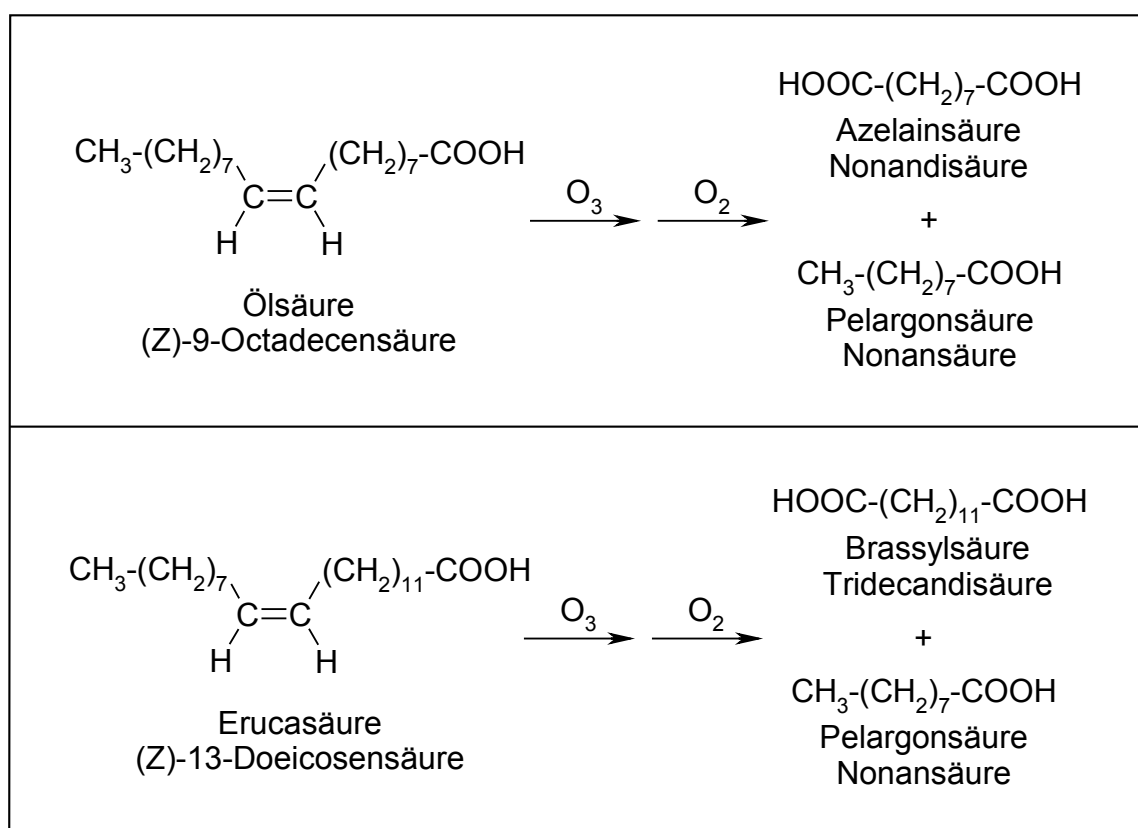


Abb. 2.3: Ozonolyse von Ölsäure und Erucasäure.

Wie bereits angedeutet, haben nur wenige Ozonolyseprozesse eine technische Anwendung in größerem Maßstab gefunden (vgl. Kap. 1). Eine wichtige Technologie ist die von Unilever Emery/Henkel durchgeführte Ozonolyse von Fettsäuren (Goebel

et al. 1957). Dabei entstehen in einer ersten Prozeßstufe oleochemische Grundstoffe durch Spaltung und Umesterung von nachwachsenden - pflanzlichen und tierischen - Rohstoffen. Es werden also aus Ölen und Fetten unter anderem Fettsäuren hergestellt. Diese werden dann durch Ozonierung und anschließende oxidative Aufarbeitung mit Sauerstoff in Dicarbonsäuren und Carbonsäuren umgewandelt. Als Beispiel sind hier die Ozonolysen von Ölsäure und Erucasäure in Abb. 2.3 dargestellt. Ein großer Anteil der Fettsäuren geht in die Herstellung von Alkoholen, ein ebenfalls großer Anteil wird in Form der Natrium-Salze für Wasch- und Reinigungsmittel verwendet. Dicarbonsäuren wie die Azelainsäure finden Einsatz für Alkydharze, Polyamide, Polyester, Weichmacher und Schmierstoffe (Weissermel und Arpe 1998).

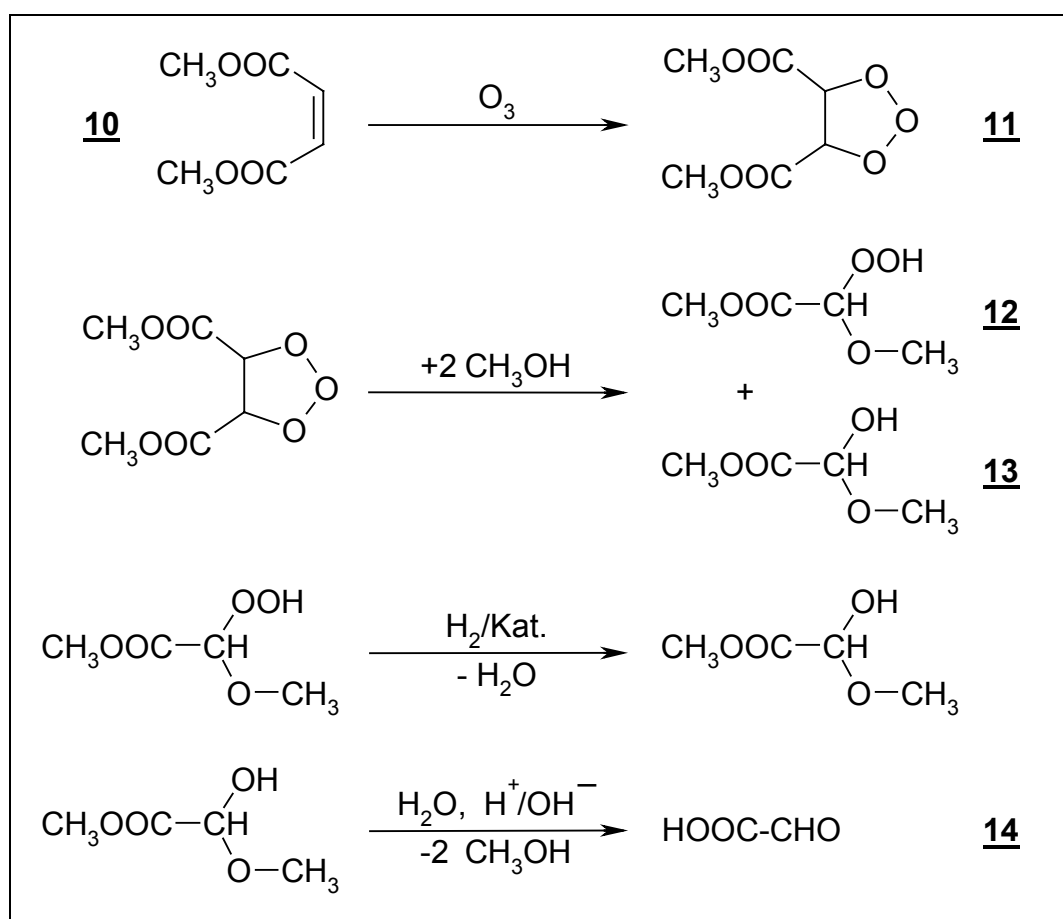


Abb. 2.4: Syntheseschritte zur Glyoxylsäure-Herstellung.

Ein weiterer Prozeß, dargestellt in Abb. 2.4, ist die Ozonolyse von Maleinsäuredimethylester, die bei der DSM Fine Chemicals Austria durchgeführt wird. Die Weiterverarbeitung der Ozonierungsprodukte führt zur Glyoxylsäure. Die Reaktion

wird üblicherweise in Methanol bei Temperaturen zwischen -10 und $+5^{\circ}\text{C}$ durchgeführt (Sajtos *et al.* 1986). Im ersten Teilschritt wird Maleinsäuredimethylester (**10**) mit Ozon in einer Gas-/Flüssig-Reaktion zum primären Ozonid (**11**) umgesetzt. Dieses zerfällt aufgrund seiner Instabilität in ein Carbonyloxid und ein Aldehyd (vgl. Abb. 2.1). Durch Addition von Methanol entstehen daraus das α -Methoxyhydroperoxid (**12**) (vgl. Abb. 2.2) und das Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal (**13**), kurz: GMHA. Im zweiten Schritt wird das α -Methoxyhydroperoxid mit Wasserstoff katalytisch zu GMHA reduziert. Dieses kann zu Glyoxylsäure (**14**) verseift werden, indem es in Wasser erhitzt wird, wobei das entstehende Methanol destillativ abzutrennen ist. Es wird eine 50%-ige wäßrige Glyoxylsäurelösung erhalten. Dies ist nötig, da reine Glyoxylsäure instabil ist. Die DSM Fine Chemicals Austria betreibt hierfür seit 1989 eine 5000 jato-Anlage. Wichtige Folgeprodukte der Glyoxylsäure sind Vanillin, Ethylvanillin und Allantoin, möglich ist aber auch eine Verwendung zur Herstellung anderer Duft- und Aromastoffe, Agrochemikalien, Farbstoffe und Pigmente (Weissermel und Arpe 1998).

Eine weitere Anwendung der Ozonolyse ist der Cephalosporin-Prozeß von Eli Lilly (Chauvette 1976). Cephalosporine stellen eine Gruppe von Antibiotika dar. Der Ozonierungsschritt besteht dabei aus der Reaktion von Ozon mit einer exo-Methylengruppe bei Temperaturen zwischen -80 und 0°C , gefolgt von einer Reduktion des Ozonids mit einem milden Reduktionsmittel, z.B. Natriumhydrogensulfit (NaHSO_3) oder Schwefeldioxid (SO_2).

Während der erstgenannte Prozeß eine oxidative Aufarbeitung der Ozonierungsprodukte beinhaltet, sind die beiden letztgenannten Synthesen Beispiele für reduktive Folgereaktionen.

In kleinem Maßstab wurde die Ozonolyse in der Riechstoffindustrie auch für die Synthese von Nopinon aus β -Pinen verwendet. Außerdem ist noch die Ozonolyse von Cyclododecatrien zu erwähnen sowie von Stigmasterin, bei der eine Vorstufe des Hormons Progesteron entsteht (Heins und Witthaus 1984).

2.1.3 Wasser- und Abwasserbehandlung

Der mengenmäßig größte Teil des erzeugten Ozons wird bei der Behandlung von Wasser verbraucht. Anwendungsgebiete sind hier Trink-, Prozeß- und Abwasser,

aber auch Kühlwasser, Schwimmbäder und Sterilisationswasser (Leitzke 1984). Schon kurz vor Beginn des 20. Jahrhunderts hatte man erkannt, daß Ozon vorteilhaft als Desinfektionsmittel und zur Kontrolle von Geschmack und Geruch von Wasser einzusetzen ist. Viele Ozonanlagen wurden in Europa eingerichtet, besonders in Frankreich. Während des ersten Weltkrieges entdeckte man durch die Giftgasforschung Chlor als im Vergleich zu Ozon preiswerteres Mittel für die Wasserbehandlung. Dies verlangsamte die Entwicklung der Ozontechnik bis zum Ende des zweiten Weltkrieges. Anfangs wurde Ozon allerdings hauptsächlich zur Oxidation von Eisen und Mangan verwendet. Dann erkannte man, daß durch eine Vorbehandlung von Wässern mit Ozon eine Flockung erreicht werden kann. Später kamen andere Anwendungen dazu, wie die Kontrolle von mikrobiellem Wachstum im Wasser, die Kontrolle von Chlorierungs-Nebenprodukten und, aufgrund der Kenntnisse über die synthetische Ozonchemie, auch der Abbau organischer Substanzen. Neuere Entwicklungen betreffen die Kombination von Ozon mit anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, UV-Licht und auch festen Katalysatoren sowie die Reaktortechnik und die Ozonerzeugung. Die Größe der Anlagen variiert über einen großen Bereich von $10 \text{ m}^3 \text{ Wasser h}^{-1}$ bis zu mehr als $30.000 \text{ m}^3 \text{ Wasser h}^{-1}$. Eine besonders hohe Ozonerzeugung wurde in einer Anlage mit $200 \text{ kg O}_3 \text{ h}^{-1}$ erreicht (Langlais *et al.* 1991).

2.2 Stoffübergang in Gas-Flüssig-Reaktoren

Stofftransport wird in der Hauptsache durch Strömung oder Diffusion verursacht. Im ersten Fall spricht man von konvektivem Stofftransport, im zweiten von konduktivem Stofftransport. Konvektion innerhalb eines Reaktors wird z.B. durch Rühren erzwungen, da der konduktive Stofftransport im Vergleich zum konvektiven meist deutlich kleiner ist und zur schnellen Vermischung nicht ausreicht. Durch entsprechend hohen konvektiven Stofftransport kann der konduktive vernachlässigt werden. In einer unbewegten Fluidphase jedoch geht man davon aus, daß der Stofftransport durch Diffusion und bei gegebenen örtlichen Temperaturgradienten durch Wärmekonvektion (freie Strömung) verursacht wird. Aus thermodynamischer Sicht ist die Ursache für die Diffusion ein Unterschied in den chemischen Potentialen eines Stoffes an verschiedenen Orten. In dieser Arbeit wird der Stofftransport

zwischen einer Gas- und einer Flüssigphase durch Phasengrenzflächen untersucht. Für den isothermen Fall und eine eindimensionale Betrachtung unter Einbeziehung einer chemischen Reaktion läßt sich die Absorption nach dem *zweiten Fickschen Diffusionsgesetz* beschreiben:

$$D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = \frac{\partial c_A}{\partial t} + |v_A| r \quad (2.1)$$

Diese Bilanzgleichung kann dann unter bestimmten Randbedingungen mit verschiedenen Modellvorstellungen über das mikroskopische Stofftransport-Verhalten an der Grenzfläche gelöst werden. Zuerst soll der rein physikalische Stofftransport betrachtet werden, danach der Einfluß einer chemischen Reaktion.

2.2.1 Stoffübergangskoeffizienten und -widerstände

Für den Stofftransport durch eine Phasengrenzfläche wird angenommen, daß sowohl flüssigkeits- als auch gasseitig jeweils eine Grenzschicht existiert. Der Stofftransport von der einen in die andere Phase wird als Stoffdurchgang bezeichnet, der Transport durch jede Grenzschicht als Stoffübergang. Ein Stoffdurchgang setzt sich also aus den einzelnen Stoffübergängen zusammen. Der Kern der Flüssigphase und der Gasphase sollten ideal durchmischt sein, um dort von einer ortsunabhängigen Konzentration ausgehen zu können. Es wurden verschiedene Modelle bezüglich der Grenzschicht entwickelt. Allgemein gilt, daß der Stoffstrom proportional der treibenden Kraft ist, also dem jeweiligen Konzentrationsgradienten. Die Proportionalitätskonstante wird als Stoffübergangskoeffizient bezeichnet.

$$j = k \Delta c \quad (2.2)$$

Hier bezeichnet j den Stoffstrom, k den Stoffübergangskoeffizienten und Δc die Konzentrationsdifferenz zwischen der Phasengrenzfläche und dem Kern einer Phase als Triebkraft für den Stofftransport.

Lewis und Whitman (1924) gehen in der von ihnen aufgestellten Zweifilmtheorie davon aus, daß zwischen dem Kern der jeweiligen Phase und der Phasengrenzfläche ein Film vorhanden ist, in dem das Fluid ruht oder laminar strömt. Durch diesen Film der Dicke δ findet Stofftransport nur durch Diffusion statt. Es handele

sich um einen stationären Vorgang. Betrachtet man die flüssigkeitsseitige Grenzschicht, so gilt mit dem *ersten Fickschen Diffusionsgesetz*:

$$j_L = -D_L \frac{dc_L}{dx} = D_L \frac{c_{L,i} - c_L}{\delta_L} = k_L (c_{L,i} - c_L) \quad (2.3)$$

Dabei ist $c_{L,i}$ die Sättigungskonzentration des Gasphasereaktanden an der Phasengrenzfläche, c_L dessen Konzentration im Kern der Flüssigphase und δ_L die Grenzschichtdicke des flüssigkeitsseitigen Films. Aus der Zweifilmtheorie folgt also Proportionalität zwischen dem Stoffübergangskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten:

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (2.4)$$

Einen anderen Ansatz bieten die instationären Oberflächenenerneuerungstheorien (*penetration theory*) von Higbie (1935) und Danckwerts (1951). Hier wird angenommen, daß Fluidelemente aus dem Kern durch Turbulenz an die Phasengrenzfläche gelangen und dort mit der Verweilzeit θ entlang der Grenzfläche wandern. Während der Verweilzeit kann Gas in die Fluidelemente diffundieren. Dann kehren sie zurück in den Kern der Phase. Diese Betrachtung ist realistischer als die Hypothese einer laminaren Grenzschicht nach der Filmtheorie. Die beiden Penetrationstheorien unterscheiden sich insofern, als Higbie eine konstante mittlere Verweilzeit über alle Fluidelemente annimmt, während Danckwerts eine Verweilzeitverteilung der Fluidelemente $E(\theta)$ vorsieht. Nach beiden Theorien ist der Stoffübergangskoeffizient proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten:

$$\text{Higbie: } k_L = 2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi \theta}} \quad (2.5)$$

$$\text{Danckwerts: } k_L = \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{E(\theta)}{\sqrt{\theta}} d\theta \quad (2.6)$$

Der Modellparameter θ bzw. die Verteilungsfunktion $E(\theta)$ kennzeichnen dabei die Fluidynamik eines Systems. Die Praxis zeigt aber, daß die Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten zwischen $D^{1/2}$ und $D^{2/3}$ liegt, beide Modelle sind also Grenzfälle. Andere Theorien versuchen beide Ansätze zu kombinieren.

Für die Beschreibung der Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit wird häufig die Betrachtung des Stofftransports durch die gasseitige Grenzschicht vernachlässigt, weil der Transportwiderstand meist ganz auf der Flüssigkeitsseite liegt. Für die Gasseite gilt:

$$j_G = k_G (c_G - c_{G,i}) \quad (2.7)$$

Dabei ist c_G die Konzentration der Gaskomponente im Kern der Gasphase, $c_{G,i}$ die Konzentration an der Phasengrenzfläche und k_G der gasseitige Stoffübergangskoeffizient. Nach dem Henryschen Gesetz gilt:

$$c_{L,i} = L \cdot c_{G,i} \quad (2.8)$$

Die Löslichkeit wird hier durch den Ostwald-Koeffizienten L ausgedrückt. Dieser bildet das Verhältnis zwischen dem im physikalischen Gleichgewicht absorbierten Gasvolumen und dem absorbierenden Flüssigkeitsvolumen. Bei spontaner Einstellung des Gleichgewichts sowie Stationarität des Stoffstroms lassen sich die beiden einzelnen Stoffströme zusammenfassen:

$$j_L = j_G = j = K_L (c_L^* - c_L) \quad (2.9)$$

Hierbei ist c_L^* die hypothetische Konzentration an der Phasengrenzfläche, die nach dem Henryschen Gesetz (Gl. 2.8) im Gleichgewicht mit der Konzentration der Gaskomponente im Kern der Gasphase steht. K_L wird als flüssigkeitsseitiger Stoffdurchgangskoeffizient bezeichnet. Ein gasseitiger Stoffdurchgangskoeffizient wäre analog über die Triebkraft in der gasseitigen Grenzschicht zu definieren.

Der Stofftransportwiderstand ergibt sich dabei aus der Summe der Einzelwiderstände:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{L}{k_G} \quad (2.10)$$

Um aus dem Stoffstrom die Absorptionsgeschwindigkeit zu erhalten, muß noch die spezifische Phasengrenzfläche eingeführt werden. Sie bildet den Quotienten aus der vorhandenen Phasengrenzfläche und dem Dispersions- bzw. Flüssigkeitsvolumen:

$$a = \frac{A}{V_{\text{Disp.}}} \quad \text{bzw.} \quad a' = \frac{A}{V_L} \quad (2.11)$$

Die Absorptionsgeschwindigkeit bezogen auf das Dispersions- bzw. Flüssigkeitsvolumen ergibt sich dann zu:

$$R_A a = K_L a (c_L^* - c_L) \quad \text{bzw.} \quad R_A a' = K_L a' (c_L^* - c_L) \quad (2.12)$$

2.2.2 Stofftransportbeschleunigung

Der Effekt einer chemischen Reaktion läßt sich anhand der Zweifilmtheorie gut beschreiben. Liegt bei der Absorption eines Gases der Fall rein physikalischer Absorption vor, so ist bei Sättigung der Flüssigkeit mit dem Gas kein Konzentrationsgradient zwischen der Phasengrenzfläche und dem Flüssigkeitskern mehr vorhanden. Liegt aber eine irreversible Reaktion des Gases mit einer in der Flüssigkeit vorliegenden Komponente vor, so stellt sich im Kern eine Konzentration des absorbierten Gases ein, die kleiner ist als die Sättigungskonzentration. Der entstehende Konzentrationsgradient ist abhängig vom Verhältnis zwischen der durch Reaktion umgesetzten Stoffmenge und dem Stofftransport, der durch rein physikalische Absorption möglich ist. Mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit steigt auch der Konzentrationsgradient an.

Man kann sich dies am Beispiel einer katalysierten Reaktion vorstellen, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration immer weiter gesteigert wird, ohne jedoch die eingesetzten Eduktkonzentrationen zu verändern. Ist die Konzentration im Kern der Flüssigkeit $c_L > 0$, so befindet man sich im Bereich der Absorption mit langsamer Reaktion. Wird aber der Wert $c_L = 0$ gerade erreicht, so ist der Stoffstrom so groß wie rein physikalisch mit maximalem Konzentrationsgradienten möglich. Der Stoffübergangskoeffizient bleibt noch konstant. Man spricht hier vom Diffusionsbereich. Die Reaktion findet nur noch in der flüssigkeitsseitigen Grenzschicht δ_L statt. Wird die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöht, so biegt sich das Konzentrationsprofil in der Grenzschicht durch. Somit wird die effektive Grenzschichtdicke kleiner, der Stoffübergangskoeffizient muß größer werden. Hier wird der Beschleunigungsfaktor E (*enhancement factor*) eingeführt, er bildet das Verhältnis zwischen dem tatsächlichen und dem physikalisch möglichen Stoffstrom:

$$E = \frac{j_A}{k_L (c_{L,i} - c_L)} \quad (2.13)$$

Bis zum Diffusionsbereich bleibt $E=1$, darüber hinaus wird $E>1$, daß heißt, der Stofftransport wird durch die chemische Reaktion beschleunigt. Ist die Reaktion so schnell, daß die Gasphasekomponente und der Flüssigphasereaktand nicht mehr koexistieren können, sondern an einer Reaktionsgrenze innerhalb des Grenzfilms abreagieren, so ist auch die effektive Grenzschichtdicke durch eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante nicht mehr zu verkleinern. Man spricht vom Absorptionsbereich mit momentaner Reaktion, der erreichbare Beschleunigungsfaktor (E_i) ist abhängig von den Diffusionskoeffizienten und den eingesetzten Konzentrationen der beiden Komponenten sowie der Stöchiometrie der Reaktion:

$$E_i = 1 + \frac{v_A}{v_B} \frac{D_B c_{B,0}}{D_L c_{L,i}} \quad (2.14)$$

Für die folgenden Überlegungen betrachtet man zunächst nur die flüssigkeitsseitige Grenzschicht. Die Absorptionsgeschwindigkeit (z.B. bezogen auf das Flüssigphasenvolumen) läßt sich nun so formulieren:

$$R_{Aa'} = k_L a' E (c_{L,i} - c_L) \quad (2.15)$$

Man bezeichnet $k_L a$ ($k_L a'$) als volumenbezogene Stoffübergangszahl. Die beschriebenen Situationen werden durch die dimensionslose Hatta-Zahl (Ha) charakterisiert:

$$Ha = \frac{\text{maximale Reaktionsgeschwindigkeit im Film}}{\text{maximale Transportgeschwindigkeit im Film}} \quad (2.16)$$

Sie ist definiert als:

$$Ha = \frac{\sqrt{\frac{2}{m+1}} D_L k_m c_{L,i}^{(m-1)}}{k_L} \quad (2.17)$$

Dabei ist m die Reaktionsordnung bezüglich des Gasphasereaktanden. Ist n die Ordnung bezüglich des Flüssigphasereaktanden, dann ist $k_m = k_{(m+n)} c_{B,0}^n$.

Man unterscheidet vier Bereiche:

1. Für $Ha < 0,3$ liegt das Absorptionsregime mit langsamer Reaktion vor ($E=1$).
2. Im Bereich $0,3 < Ha < 3$ gilt für $m=n=1$:

$$E = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (2.18)$$

3. Für $3 < Ha < E_i$ (bis $E_i/10$) liegt das Absorptionsregime mit schneller Reaktion vor; hier gilt: $E = Ha$. Bei Einführung der Ha -Zahl in Gl. 2.15 wird k_L eliminiert. Dies bedeutet, daß die Absorptionsgeschwindigkeit nicht mehr von der Hydrodynamik abhängt, die ja durch den Stoffübergangskoeffizienten k_L charakterisiert wird. Außerdem ist hier mit Sicherheit $c_L = 0$. Somit ergibt sich für die Absorptionsgeschwindigkeit (z.B. Reaktion erster Ordnung bezüglich jedes Reaktanden):

$$R_A a' = a' c_{L,i} \sqrt{D_L k_1} \quad (2.19)$$

4. Im Bereich $E_i < Ha$ liegt das Absorptionsregime mit momentaner Reaktion vor.

Nun ist der gasseitige Transportwiderstand besonders dann nicht zu vernachlässigen, wenn einerseits die Löslichkeit des absorbierten Gases hoch ist und andererseits auch der Beschleunigungsfaktor groß wird. Dies wird deutlich, wenn man in Gl. 2.10 die chemische Stofftransport-Beschleunigung einbezieht:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L E} + \frac{L}{k_G} \quad (2.20)$$

Setzt man Gl. 2.20 in Gl. 2.12 ein und löst für den Fall $c_L = 0$ nach E auf, so läßt sich aus der beobachteten Absorptionsgeschwindigkeit ($R_A a'$) der Beschleunigungsfaktor berechnen:

$$E = \frac{k_G \cdot R_A a'}{k_L (k_G \cdot a' \cdot c_L^* - L \cdot R_A a')} \quad (2.21)$$

Schließlich läßt sich auch der Anteil des Gasphasewiderstands (L/k_G) am Gesamttransportwiderstand ($1/K_L$) berechnen (Annahme: $c_L = 0$):

$$\text{Anteil Gasphasewiderstand [\%]} = \frac{100 \cdot L \cdot R_A a'}{k_G \cdot a' \cdot c_L^*} \quad (2.22)$$

2.3 Kinetik der Ozonierung

Die Kinetik der Ozonierung von Alkenen ist wichtig für die Auslegung entsprechender Reaktoren. Dafür ist mindestens die Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante erforderlich. In der Literatur findet sich meist die Beobachtung einer Reaktion zweiter Ordnung, erster Ordnung bezüglich jedes Reaktanden (Bailey 1978). Dies gilt sowohl für Reaktionen in der Flüssigphase als

auch in der Gasphase. Ein Unterschied besteht im Mechanismus der Gasphase-Reaktion insofern, als abweichend vom Criegee-Mechanismus andere Folge-reaktionen des Carbonyloxids auftreten können. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei Ozonierungen erhöht, wenn die Wasserstoffatome an der Doppelbindung durch Elektronendonatoren substituiert werden und erniedrigt, wenn sie durch Elektronen-akzeptoren substituiert werden. So erhöhen beispielsweise Alkyl- und Alkoxy-Gruppen die Reaktivität, während Chlor- und Carbonyl-Gruppen sie erniedrigen. Natürlich verändert auch eine sterische Hinderung die Geschwindigkeit. Dies gilt sowohl für die Reaktion in flüssiger Phase als auch in der Gasphase. Bei den ersten beiden Stufen der Ozonolyse (Addition von Ozon, Zerfall des primären Ozonids) werden C-O-Bindungen gebildet und C-C- sowie O-O-Bindungen gebrochen. Dies ist die treibende Kraft für die Reaktion und verantwortlich für den exothermen Verlauf. Dabei stammt die Reaktionswärme etwa hälftig aus beiden Teilschritten (Criegee 1973). Die hohe Energieabgabe führt auch zur Irreversibilität der Reaktion.

Führt man eine Ozonierung als Gas-/Flüssig-Reaktion durch, so kann das absorbierte Ozon so schnell mit dem verwendeten Alken reagieren, daß die Reaktion stofftransportgehemmt ist. Die Kinetik läßt sich jedoch nur ermitteln, wenn man im kinetisch kontrollierten Bereich arbeitet, die Absorptionsgeschwindigkeit muß also so weit erhöht werden, daß praktisch eine Sättigung mit Ozon erreicht wird. Dann wird die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nur noch von den vorgelegten Edukt-konzentrationen und der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die Absorptions-geschwindigkeit kann in einem Rührreaktor durch eine entsprechende Erhöhung der Rührerdrehzahl gesteigert werden, welche einerseits den Stoffübergangs-koeffizienten k_L erhöht und andererseits durch das Einrühren von Gasblasen auch eine größere spezifische Phasengrenzfläche hervorruft. Hat eine weitere Intensivierung des Stoffübergangs keinen Einfluß mehr auf die Reaktion bzw. auf die Absorptionsgeschwindigkeit des Gases, so kann angenommen werden, daß in der Flüssigphase die Sättigungskonzentration des Gases erreicht wird.

2.4 Ozonlöslichkeiten

Für die Bezeichnung von Gaslöslichkeiten werden verschiedene Größen verwendet. Hier seien vier häufig auftretende Größen kurz erläutert. Die Henry-Konstante H

[kPa m³ mol⁻¹] beschreibt das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Gases in der Gasphase und der Gleichgewichtskonzentration des in der Flüssigphase gelösten Gases. Weiter findet die Molenbruch-Löslichkeit x_2 [-] häufig Anwendung; dabei müssen Gaspartialdruck und Temperatur angegeben werden. Der Ostwald-Koeffizient L [-] (Gl. 2.8) ist definiert als Verhältnis des absorbierten Gasvolumens zum Flüssigkeitsvolumen. Bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes und idealem Gasverhalten ist L unabhängig vom Partialdruck des Gases. (Eine Erhöhung des Partialdruckes um den Faktor zwei beispielsweise verdoppelt zwar die im Flüssigkeitsvolumen gelöste Stoffmenge des Gases, diese nimmt aber in der Gasphase bei doppeltem Partialdruck das gleiche Volumen ein wie die ursprüngliche Stoffmenge beim ursprünglichen Partialdruck.) Die Temperatur muß natürlich wie bei allen Löslichkeits-Größen angegeben werden. Schließlich ist der Bunsen-Koeffizient α [-] definiert als Verhältnis des absorbierten Gasvolumens, reduziert auf 0°C und 101,325 kPa, zum Flüssigkeitsvolumen, wenn der Gaspartialdruck ebenfalls 101,325 kPa beträgt. (Nicht zu verwechseln mit dem Gesamtdruck, der auch den Dampfdruck der Flüssigkeit mit einschließt.) Da hier der angenommene Partialdruck dem des reduzierten Gasvolumens entspricht, besteht zwischen dem Ostwald- und dem Bunsen-Koeffizienten folgender Zusammenhang:

$$\alpha = \frac{273,15 \text{ K}}{T / \text{K}} \cdot L \quad (2.23)$$

Zur Beschreibung des Löslichkeitsverhaltens bzw. zur Abschätzung von Gaslöslichkeiten wurden verschiedene Theorien und Modelle entwickelt. Dies sind zum einen solche, die auf physikalischen Grundlagen beruhen und zum anderen empirische Korrelationen.

Beim theoretischen Ansatz der *scaled particle theory* von Reiss *et al.* (1960) wird der Lösungsvorgang in zwei Schritte unterteilt. Im ersten Schritt wird eine Fehlstelle (ein „Loch“) im Lösungsmittel geschaffen, die groß genug ist, ein Gasmolekül aufzunehmen. Der zweite Schritt ist dann zur Aufnahme des Gasmoleküls. Aus der Wechselwirkung zwischen Gasmolekül und Lösungsmittel ergibt sich dabei eine *Freie Enthalpie (Gibbs-Funktion)*, aus der sich die Löslichkeit des Gases ermitteln läßt. Diese Theorie wurde von Pierotti (1963) sowie von Wilhelm und Battino (1971) zur Korrelation von Gaslöslichkeiten weiterentwickelt. Danach gilt:

$$RT \ln H = G_C + G_i + RT \ln \left(\frac{RT}{V_1} \right) \quad (2.24)$$

G_C beschreibt die partielle molare Gibbssche Freie Enthalpie für die Bildung des Loches, G_i die Freie Enthalpie für die nachfolgende Wechselwirkung und V_1 das molare Volumen des reinen Lösungsmittels. G_C und G_i lassen sich durch folgende Beziehungen ermitteln:

$$G_C = RT \left\{ \frac{6y}{1-y} \left[2 \left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^2 - \frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right] + \frac{18y^2}{(1-y)^2} \left[\left(\frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} \right)^2 - \frac{\sigma_{12}}{\sigma_1} + \frac{1}{4} \right] - \ln(1-y) \right\} \quad (2.25)$$

$$G_i = - \frac{3,555 \cdot R \cdot \pi \cdot \rho' \cdot \sigma_{12}^3 \cdot \varepsilon_{12}}{k} - \frac{1,333 \cdot N_A \cdot \pi \cdot \rho' \cdot \mu_1^2 \cdot \alpha_2}{\sigma_{12}^3} \quad (2.26)$$

$$\text{Hier ist: } y = \frac{\pi \cdot \rho' \cdot \sigma_1^3}{6}; \quad \rho' = \frac{N_A}{V_1}; \quad \sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}; \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$$

Dabei sind σ_1 und σ_2 Lennard-Jones-Längenparameter, ε_1 und ε_2 Lennard-Jones-Energieparameter, k ist die Boltzmann-Konstante, N_A die Avogadro-Konstante, μ_1 das Dipolmoment des Lösungsmittels und α_2 die Polarisierbarkeit des Gases. Dieses Modell ist besonders auf unpolare, aber auch auf polare Lösungsmittel anwendbar.

Eine Abschätzung von Gaslöslichkeiten in wässrigen Elektrolytlösungen basiert auf der empirischen *Sechenov*-Gleichung:

$$\log (H/H_0) = K_S c_S \quad (2.27)$$

Hier ist H die Henry-Konstante in einer Salzlösung der Konzentration c_S und H_0 die von reinem Wasser. Die *Sechenov*-Gleichung gibt den Befund wieder, daß sich die Löslichkeit von Gasen in Elektrolytlösungen im Vergleich zur Löslichkeit in reinem Wasser exponentiell mit der Elektrolytkonzentration verändert. In den allermeisten Fällen ist die *Sechenov*-Konstante $K_S > 0$, daß heißt, die Löslichkeit nimmt in der Regel mit steigender Salzkonzentration ab. Dies wird als Aussalzeffekt (*salting-out*) bezeichnet. Den selten auftretenden umgekehrten Fall nennt man analog Einsalzeffekt (*salting-in*). Die *Sechenov*-Konstante ist nun eine das jeweilige System kennzeichnende Größe, abhängig vom Elektrolyten, dem gelösten Gas und der Temperatur. Die Wahl der die Löslichkeit beschreibenden Größe hat allerdings keinen Einfluß auf

K_S , da in die Beziehung immer relative Werte im Vergleich zur Löslichkeit in reinem Wasser eingehen.

K_S wird nun von Weisenberger und Schumpe (1996) durch ein Modell beschrieben, das Parameter für verschiedene Ionen (h_i) und Gase (h_G) enthält. Die Temperaturabhängigkeit wird durch einen gasspezifischen Temperaturparameter (h_T) ausgedrückt. Im Modell gilt:

$$K_S = \sum (h_i + h_G) x_i \quad (2.28)$$

Dabei repräsentiert x_i die Anzahl einer Ionensorte i in der Summenformel des Salzes. Die Temperaturabhängigkeit wird beschrieben durch:

$$h_G = h_{G,0} + h_T (T - 298,15 \text{ K}) \quad (2.29)$$

Hier ist $h_{G,0}$ der Gasparameter bei einer Temperatur von 298,15 K und h_T der gasspezifische Temperaturparameter. Das Modell ist auch für gemischte Elektrolytlösungen geeignet. Der Aussalzeffekt der jeweiligen Elektrolyte verhält sich dabei additiv (*log-additivity*). Da die *Herkunft* der Ionen aus den jeweiligen Salzen keine Rolle spielen darf, rechnet man in der allgemeinen Modellgleichung nicht mit den Salzkonzentrationen c_S , sondern mit den Ionenkonzentrationen c_i :

$$\log (H/H_0) = \sum (h_i + h_{G,0} + h_T (T - 298,15 \text{ K})) c_i \quad (2.30)$$

Das beschriebene Modell erfaßt 50 Ionen (24 Kationen und 26 Anionen) und 22 Gase. Ein solches Modell hat den Vorzug, daß man die Löslichkeit selbst für reaktive Systeme abschätzen kann, die eine direkte Messung nicht zulassen. Ozon ist in diesem Modell nicht enthalten. Gerade für ein reaktives Gas wie Ozon wäre dieses Modell von Vorteil.

Da Ozon immer auch irreversibel nach der Gleichung $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ zerfällt, eben auch in Lösung, muß dies bei der Löslichkeitsbestimmung berücksichtigt werden. So stellt sich bei der Sättigung einer wäßrigen Lösung eigentlich nicht die wirkliche Sättigungskonzentration ein, sondern eine Gleichgewichtskonzentration, bei der ebensoviel Ozon in Lösung geht wie zerfällt. Für den Zerfall von Ozon in wäßriger Lösung findet sich in der Literatur eine Kinetik erster Ordnung bezüglich Ozon (Roth und Sullivan 1981). Die Geschwindigkeitskonstante ist dabei abhängig von der Temperatur und dem pH-Wert. Allgemein gilt, daß mit sinkendem pH-Wert die Stabilität von Ozon in wäßriger Lösung zunimmt. Da die Ozon-Löslichkeit in wäßriger

Lösung eher gering ist und keine Transportbeschleunigung vorliegt, wird der gasseitige Widerstand vernachlässigt. Mit c_{eq} als Gleichgewichtskonzentration gilt dann:

$$-k_1 \cdot c_{\text{eq}} = k_L a' (c_L^* - c_{\text{eq}}) \quad (2.31)$$

Je mehr Ozon in Lösung geht, desto mehr zerfällt auch und desto geringer wird die Triebkraft des Stoffübergangs. Nach Umformen erhält man:

$$\frac{c_L^*}{c_{\text{eq}}} = 1 + \frac{k_1}{k_L a'} \quad (2.32)$$

Ist $k_L a'$ deutlich größer als k_1 , so ist $c_L^* \cong c_{\text{eq}}$. Dann kann die gemessene Konzentration in der Flüssigphase (c_{eq}) der Sättigungskonzentration (c_L^*) gleichgesetzt werden. Ziel muß also sein, den Stofftransport des Ozons in die Lösung sehr intensiv zu gestalten und weiterhin einen niedrigen pH-Wert einzustellen. Da auch Säurezusätze einen Aussalzeffekt verursachen, kann der pH-Wert jedoch nicht zu niedrig gewählt werden. Ein guter Kompromiß scheint $\text{pH} \cong 3$ zu sein.

3 Durchführung und Auswertung

Im folgenden werden die für die Untersuchungen verwendeten Geräte und Chemikalien aufgeführt sowie der Aufbau der verschiedenen Versuchsteile und die damit zusammenhängende Durchführung der Versuche erläutert. Ferner wird auf die Methoden zur Auswertung der Meßergebnisse eingegangen.

3.1 Verwendete Geräte und Chemikalien

Für die Untersuchungen wurden folgende Geräte eingesetzt:

- Als Ozonerzeuger diente ein Laborozonisorator Modell 301.19 der Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH (Uetze-Eltze) nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung:
 - Betriebsgas: technischer Sauerstoff
 - Sauerstoffstrom: $50 - 1500 \text{ l O}_2 \text{ h}^{-1}$ (20°C , 100 kPa)
 - max. O_3 -Konzentration: 100 g m^{-3}
 - max. O_3 -Produktion: $35 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$
- Zur Messung der Ozonkonzentration im Gasstrom diente ein Ozonmeßgerät vom Typ Quantozon "1" der Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH nach dem Meßprinzip der UV-Absorption bei 254 nm :
 - Meßbereich: $0 - 200 \text{ g O}_3 \text{ m}^{-3}$
 - Meßgenauigkeit: $\pm 1\%$ vom Endwert
- Zur Regelung der Gasströme diente ein Bronkhorst Hi-Tec Massendurchflußregler, Modell F-201AC-FA-33-V:
 - kalibriert auf O_2 : Durchfluß: $0,4 - 20 \text{ l O}_2 \text{ h}^{-1}$ (0°C , 101325 Pa)
- Damit verbunden war ein Bronkhorst Hi-Tec Standard-Auswerte- und Regelsystem, Modell E-5513-FA:
 - 2-Kanal Steuereinheit regelbar $0 - 100 \%$ für jeden Kanal
- Rührwerk EUROSTAR power digi-visc, IKA Labortechnik
- Präzisions-Digital-Großvakuummeter GDH 12 A, Greisinger electronic, $0 - 1100 \text{ mbar abs.}$, Auflösung 1 mbar

- Mikrocontroller-gesteuerter, Optischer und Portabler Sauerstoffsensor (MOPS), Comte - moderne Analysensysteme (Hannover)
- Kälte-Umwälzthermostat Julabo, Typ F 32-MH
- Kälte-Umwälzthermostat Julabo, Typ F 10-HC mit Temperaturfühler Pt 100
- Sartorius Waagen, Typ BP 110 S, Typ BP 310 S, Typ 1413
- Eppendorfpipetten, Typ Research, 10 - 100 μl , 100 - 1000 μl , 500 - 5000 μl
- HIRSCHMANN® Vollpipetten 3 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml, 25 ml
- Magnetrührer Typ IKAMAG® REO, IKA Labortechnik
- HIRSCHMANN® Bürette 25 ml

Die Analytik der Flüssigphase wurde mit zwei Gaschromatographen durchgeführt. Ein Shimadzu-GC wurde bei den Ozonierungen der Cycloalkene in Ethanol eingesetzt, ein Hewlett Packard-GC bei der Ozonierung von Maleinsäuredimethylester. Eine Auflistung gibt die Einzel- und Zusatzkomponenten der beiden Geräte sowie die vorgenommenen Einstellungen für Gasdrücke und Temperaturen wieder:

- Gaschromatograph Shimadzu GC-14A
 - Split/Splitless-Injektor SPL-14
 - Kapillarsäule: 50 m: FS-SE-54-CB-0.25
 - Flammenionisationsdetektor (FID)
 - Integrator Shimadzu C-R4A Chromatopac
 - Gasdrücke:
Wasserstoff: 60 kPa (50 ml min⁻¹), Luft: 50 kPa (500 ml min⁻¹), Stickstoff: 100 kPa (5 ml min⁻¹ Purge, 100 ml min⁻¹ Split, 2,5 ml min⁻¹ Säule), Splitverhältnis: 1/40
 - Temperaturen:
Injektor 250°C, Detektor 250°C
Säulentemperatur: iso 100°C für Cycloocten, iso 160°C für Cyclododecen
- Gaschromatograph HP 5890 Series II
 - Autosampler HP 7673 mit Controller G1512A
 - Split/Splitless-Injektor
 - Kapillarsäule: 50 m: FS-SE-52-CB-0.5

- Flammenionisationsdetektor (FID)
- Integrationssoftware: HP GC ChemStation Rev. A.06.03
- Gasströme:
Wasserstoff: 37,5 ml min⁻¹, Luft: 300 ml min⁻¹, Stickstoff: 297 ml min⁻¹ (272 ml min⁻¹ Split, 25 ml min⁻¹ Säule), Splitverhältnis: 1/11
- Temperaturen:
Injektor 250°C, Detektor 250°C
Säulentemperatur: 3 min iso 100°C; 100-150°C, 10°C/min für die Analyse von Maleinsäuredimethylester und Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal (GMHA)

Folgende Gase wurden für die Versuche und zur GC-Analytik eingesetzt:

- Sauerstoff (Linde bzw. Westfalen Gas, technisch)
- Wasserstoff (Linde 5.0)
- Luft (Druckluft)
- Stickstoff (Linde 5.0)

Die verwendeten Chemikalien werden nach den Versuchsteilen gegliedert aufgelistet:

Ozonierung von Cycloalkenen in Ethanol

- Ethanol: 96%
- Cycloocten: pract., ~95%, Fluka
- Octan: puriss. p.a., ≥99,5%, Fluka
- Cyclododecen (cis+trans): pract., ≥90%, Fluka
- Dodecan: 99%, Acros Organics

Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol

- Methanol: p.a.
- Maleinsäuredimethylester: 99%, Lancaster
- Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal: ~97%, DSM Fine Chemicals Austria
- n-Nonan: 99%, Acros Organics
- Mangan(IV)-oxid aktiv: pract., ≥90%, Fluka

Ozonlöslichkeiten in wäßrigen Salzlösungen

- Wasser deionisiert
- Schwefelsäure: purum p.a., 95-97%, Fluka
- Kaliumiodid: p.a., ≥99,5%, Merck
- Stärke-Indikatorlösung: 1% in Wasser, Fluka
- Natriumthiosulfatlösung: 0,01 N, Titrisol[®], Merck
- Natriumchlorid: p.a., ≥99,5%, Riedel-de Haën
- Kaliumchlorid: p.a., ≥99,5%, Merck
- Natriumsulfat-Decahydrat: p.a., ≥99%, Merck
- Calciumnitrat-Tetrahydrat: p.a., ≥99%, Merck
- Magnesiumsulfat-Heptahydrat: p.a., ≥99,5%, Merck
- Ammoniumchlorid: p.a., ≥99,8%, Merck

Die GC-Analytik wurde nach einer Methode des inneren Standards durchgeführt, die Auswertung erfolgte über die integrierten Peakflächen der Chromatogramme. Die inerte Standardsubstanz wurde zu Beginn jedes Versuchs dem Reaktionsgemisch zugegeben, die Peaks auf den des Standards normiert. Für Cycloocten wurde Octan als Standard verwendet, für Cyclododecen Dodecan und für die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester Nonan.

3.2 Messung von Stoffübergangskoeffizienten

Die Untersuchungen zur Ozonierung wurden in einem Rührzellenreaktor aus Glas durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Der Rührreaktor wird über einen Doppelmantel mittels eines Kühlthermostaten temperiert. Er besitzt einen Einlaß und einen Auslaß für den Gasstrom. Zwei weitere Öffnungen erlauben beispielsweise eine Druck- oder Temperaturmessung, die Einführung einer Sauerstoff-Optode sowie die Probenahme aus der Flüssigphase. Der Glasreaktor selbst hat ein inneres Volumen von ca. 1790 ml. Der Rührer besitzt zwei aus je vier Rührblättern bestehende Rührer für die Flüssig- bzw. Gasphase, die an einer Rührwelle befestigt sind. Für die Messungen mit Ethanol und Methanol als Lösungsmittel wurden zwei verschiedene Rührer verwendet, die sich in der Anordnung und Größe des Gasphaserührers unterscheiden. Die Änderung sollte eine Intensivierung der Durchmischung der Gasphase bewirken. Ferner sind an der inneren Reaktorwand

vier Strömungsbrecher angebracht, die für eine bessere Durchmischung der gerührten Flüssigphase sorgen. Da als Flüssigkeitsvolumen in der Hauptsache 500 ml eingesetzt wurde und viele Versuche mit ebener Phasengrenzfläche durchgeführt wurden, ragen die Strömungsbrecher bis kurz unter die Grenzfläche bei 500 ml Befüllung.

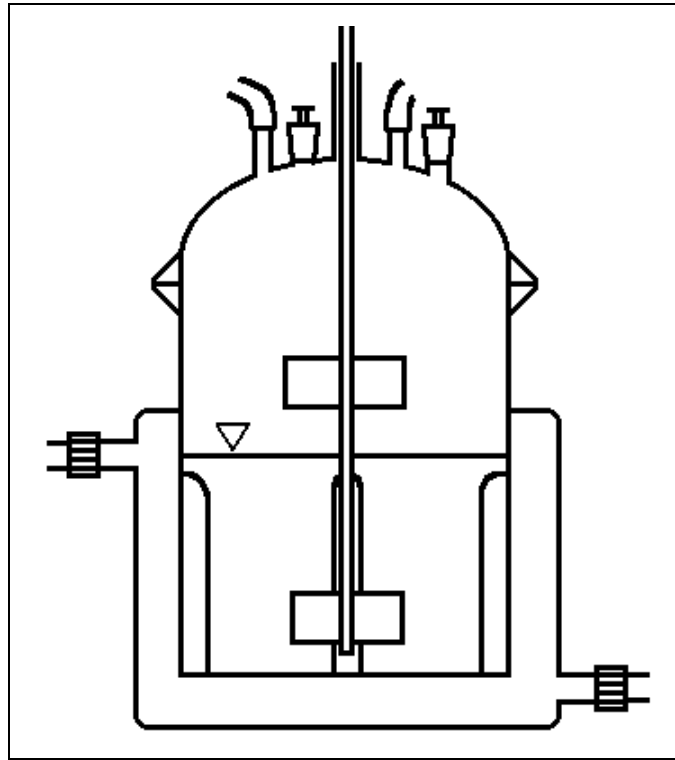


Abb. 3.1: Glasreaktor zur Messung der Stoffübergangskoeffizienten und zur Durchführung der Ozonierungen.

Die jeweiligen Rührerabmessungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt, die wichtigsten Abmessungen des Reaktors in Tabelle 3.2.

Tab. 3.1: Rührerabmessungen getrennt nach dem verwendeten Lösungsmittel.

Abmessung	Ethanol	Methanol
Ø Rührwelle [cm]	0,8	0,8
Abstand vom Reaktorboden [cm]	0,8	0,8
Ø Flüssigphaserührer [cm]	4,0	4,0
Höhe Flüssigphaserührer [cm]	1,5	1,5
Ø Gasphaserührer [cm]	4,0	6,5
Höhe Gasphaserührer [cm]	1,5	2,5
Abstand der Rührermitten [cm]	7,5	14,5

Tab. 3.2: Reaktorabmessungen für alle Ozonierungsreaktionen.

Ø Reaktor [cm]	10
Höhe der Strömungsbrecher [cm]	5,5
Höhe des Kühlmantels über dem Reaktorboden [cm]	13

Um eine mögliche chemische Beschleunigung des Stofftransports aus der Gasphase in die Flüssigphase und die Anteile der flüssigkeits- und gasseitigen Widerstände am Gesamttransportwiderstand bestimmen zu können, müssen zunächst die Stoffübergangskoeffizienten k_L und k_G ermittelt werden. Da die Berechnung über die Absorptionsgeschwindigkeit ($R_{Aa'}$) erfolgt und nicht über den Stofffluß (j), sind die volumenbezogenen Stoffübergangszahlen $k_{La'}$ bzw. $k_{Ga'}$ die eigentlich bestimmten Größen. Bei ebener Phasengrenzfläche ist die spezifische Phasengrenzfläche aber bekannt, so daß k_L und k_G berechnet werden können.

Die flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten für Ozon wurden aus den Stoffübergangskoeffizienten für Sauerstoff bestimmt, indem unter Rühren ein Stickstoff- bzw. Luftstrom durch den Reaktor geleitet und dabei die Sauerstoffdesorption bzw. -absorption verfolgt wurde. Diese Vorgehensweise hatte verschiedene Gründe. Einerseits war kein Flüssigkeitssensor für Ozon vorhanden. Außerdem mußte damit gerechnet werden, daß das Ozon in der Flüssigkeit zum Teil zerfällt oder mit dem Lösungsmittel reagiert. Sind aber die hydrodynamischen Verhältnisse für die Flüssigphase die gleichen wie bei den Ozonierungen, so lassen sich unter Anwendung einer Stoffübergangstheorie die $k_{La'}$ -Werte für Ozon berechnen. Als Sauerstoffsensor wurde ein faseroptischer Sauerstoffsensor (Optode) eingesetzt, der durch eine der freien Öffnungen in den Reaktor bis in die Flüssigphase eingetaucht wurde. Die hierbei angewandte Meßmethode ist eine dynamische Fluoreszenzlöschung. Der Sensor besteht aus einem dünnen ummantelten Lichtwellenleiter, auf dessen Spitze ein Fluoreszenzfarbstoff (Fluorophor) in einer farblosen Silikonmembran immobilisiert vorliegt (Abb. 3.2). Wahlweise kann eine schützende schwarze Silikonschicht auf die farblose Silikonmembran aufgetragen werden. Bei dem Farbstoff handelt es sich um den organischen Ruthenium-Komplex $[Ru(ph_2phen)_3]Cl_2$: Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)-ruthenium(II)-chlorid. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt durch

eine blaue Leuchtdiode. Sauerstoff wirkt nun als Fluoreszenzlöcher (Quencher), und zwar abhängig von der Sauerstoffsättigung. Zur Detektion des Fluoreszenzlichts wird ein Photomultiplier eingesetzt. Aus der Anregungs- und Detektions-Lichtintensität kann mit Hilfe einer modifizierten Stern-Volmer-Gleichung die Sauerstoffsättigung der Flüssigphase bestimmt werden. Da die Optode nur für den Konzentrationsbereich bis zur Luftsättigung geeignet ist, wird zur Sättigung der Flüssigphase und für Absorptionsmessungen ein Luftstrom eingesetzt, für die Desorptionsmessungen ein Stickstoffstrom. Im Unterschied zu amperometrischen Elektroden wird bei der Optode während der Messung kein Sauerstoff verbraucht, so daß die Rührgeschwindigkeit die Meßsignale nicht beeinflußt. Außerdem wird die Hydrodynamik durch den dünnen Sensor (Durchmesser ca. 1 mm) kaum verändert.

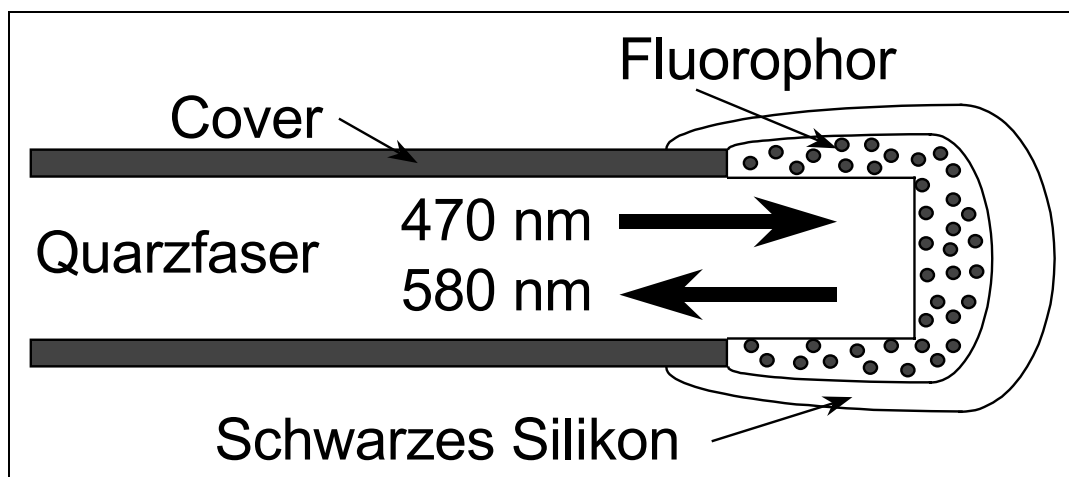


Abb. 3.2: Sensorkopf eines faseroptischen Sauerstoffsensors zur $k_L a'$ -Messung nach Comte *et al.* (1995).

Nach der Kalibrierung der Optode mit luftgesättigtem und sauerstofffreiem Lösungsmittel wird während der Desorption bzw. Absorption die prozentuale Sauerstoffsättigung aufgezeichnet. Der k_L -Wert für Sauerstoff wird aus der Sauerstoffbilanz der Flüssigphase berechnet. Der gasseitige Widerstand kann hierbei vernachlässigt werden, da Sauerstoff in Ethanol und Methanol keine hohe Löslichkeit besitzt und keine Stofftransportbeschleunigung erfolgt:

$$\frac{dc_L}{dt} = k_L a' (c_L^* - c_L) \quad (3.1)$$

In Abb. 3.3 ist beispielhaft eine Desorptionsmessung in Ethanol dargestellt. Da zur Desorption vom Luftstrom auf einen Stickstoffstrom umgeschaltet wird, läßt man bei

ausgeschaltetem Rührer ausreichend Stickstoff durch den Reaktor strömen, um eine Stickstoffatmosphäre in der Gasphase des Reaktors zu erhalten. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, stellt sich das System nach Einschalten des Rührers erst ein, so daß die ersten Daten nicht in die Auswertung mit einbezogen werden.

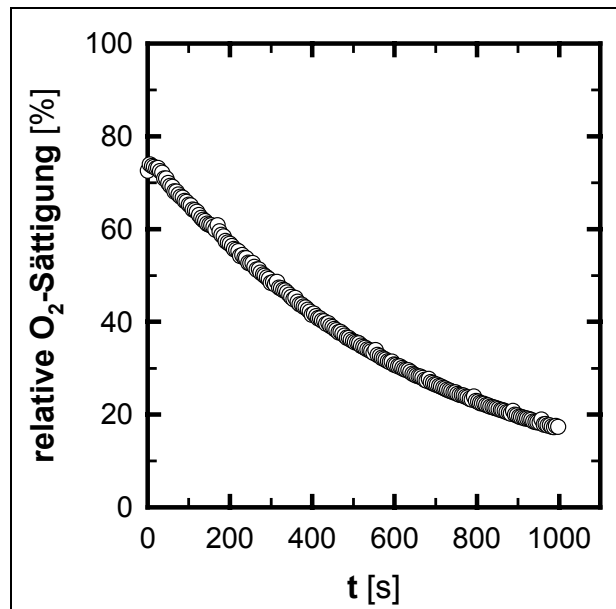


Abb. 3.3: Beispiel für eine O₂-Desorptionsmessung zur $k_L a'$ -Bestimmung in Ethanol mit ebener Phasengrenzfläche ($T = 5^\circ\text{C}$, $N = 100 \text{ min}^{-1}$).

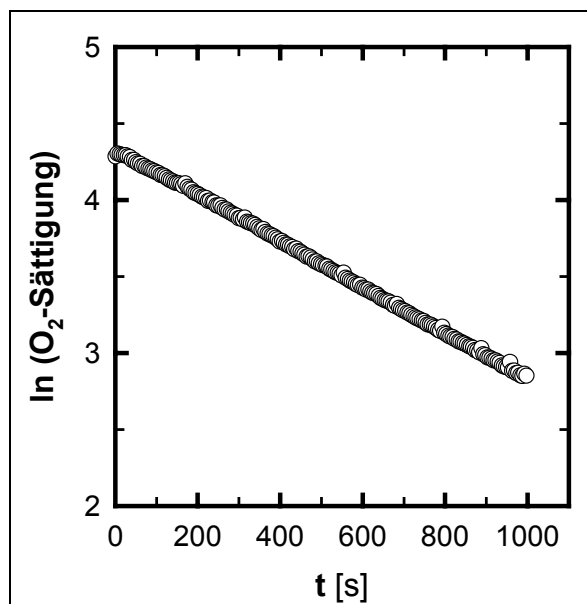


Abb. 3.4: Halblogarithmische Darstellung der Daten aus Abb. 3.3 zur Berechnung von $k_L a'$ ($T = 5^\circ\text{C}$, $N = 100 \text{ min}^{-1}$).

Bei Desorptionsmessungen mit Stickstoff als Gas kann $c_L^* = 0$ gesetzt werden, weil die Konzentration des relativ langsam desorbierten Sauerstoffs in der Stickstoffatmosphäre vernachlässigbar ist. Die Zeitkonstante der Sauerstoffoptode (etwa 10 s) ist klein genug, um $k_L a'$ aus der halblogarithmischen Auftragung der Triebkraft gegen die Zeit zu bestimmen:

$$\ln(c_L) = -k_L a' \cdot t + \text{const.} \quad (3.2)$$

Die Triebkraft entspricht folglich bei Desorption der gemessenen prozentualen Sauerstoffsättigung und bei Absorption der Differenz zu 100 % Sättigung. Dies ist in Abb. 3.4 dargestellt. Aus einer linearen Regression wird $k_L a'$ erhalten.

Um die $k_L a'$ -Werte für Ozon zu erhalten, wird auf die Penetrationstheorie zurückgegriffen. Nach diesem Modell gilt (vgl. Kap. 2.2.1):

$$k_L \propto \sqrt{D_A} \quad (3.3)$$

Die Annahme der Gültigkeit der Penetrationstheorie begründet sich aus der Durchmischung der Flüssigphase, die einen ausreichenden Stoffaustausch zwischen der Phasengrenzfläche und dem Kern der Flüssigphase gewährleistet. Da angenommen wird, daß die hydrodynamischen Verhältnisse für Sauerstoff und Ozon im jeweiligen Lösungsmittel gleich sind, kann bei Kenntnis der Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff und Ozon der Stoffübergangskoeffizient für Ozon aus dem für Sauerstoff berechnet werden:

$$k_L(\text{O}_3) = k_L(\text{O}_2) \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{O}_3, \text{ROH}, T}}{D_{\text{O}_2, \text{ROH}, T}}} \quad (3.4)$$

Da keine experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten vorliegen, werden sie nach der Gleichung von Wilke-Chang (Reid *et al.* 1987) für binäre Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten abgeschätzt:

$$D_{A, \text{ROH}} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}] = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \sqrt{\phi} M_{\text{ROH}} T}{\eta_{\text{ROH}} \cdot V_A^{0,6}} \quad (3.5)$$

Dabei ist ϕ ein Assoziationsfaktor für das Lösungsmittel, $M_{\text{ROH}} [\text{g mol}^{-1}]$ bezeichnet die molare Masse des Lösungsmittels, $T [\text{K}]$ die Temperatur, $\eta_{\text{ROH}} [\text{cP}]$ die dynamische Viskosität des Lösungsmittels bei der Temperatur T und $V_A [\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$ das molare Volumen des gelösten Stoffes bei seiner Siedetemperatur (1 atm). Da

nach Gleichung 3.4 das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten ermittelt werden muß, werden in diesem Zusammenhang bis auf die molaren Volumina der gelösten Gase bei ihrer Siedetemperatur alle anderen Größen eliminiert, sie werden jedoch für die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten selbst benötigt. Die einzelnen Daten sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Für beide Lösungsmittel ergibt sich:

$$k_L(O_3) = k_L(O_2) \cdot 0,93 \quad (3.6)$$

Tab. 3.3: Daten zur Abschätzung der Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Ozon in Ethanol und Methanol.

Größe	O ₂ , EtOH	O ₃ , EtOH	O ₂ , MeOH	O ₃ , MeOH
ϕ [-] (Reid <i>et al.</i> 1987)	1,5		1,9	
M [g mol ⁻¹]	46,07		32,04	
T [K]	278,15		268,15	
η_T [10 ⁻² cP] (VDI 1977)	160,71		88,37	
V _A [cm ³ mol ⁻¹] (Kirschner 1991)	28,04	35,34	28,04	35,34
D [10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹]	1,44	1,25	2,37	2,06

Die gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_G für Ozon wurden aus den k_G -Werten des jeweiligen Alkohols bestimmt. Die k_G -Werte der Alkohole wurden aus der Gasphase-Bilanz der Alkohole bei Desorptionsversuchen im Sauerstoffstrom erhalten. Dem liegt, analog der Bestimmung der k_L -Werte, die Überlegung zugrunde, daß für die Diffusion des Lösungsmittels in der Sauerstoffatmosphäre der gasseitigen Grenzschicht die gleichen Verhältnisse vorliegen wie für das absorbierte Ozon bei den Ozonierungen, nur findet die Diffusion in die entgegengesetzte Richtung statt:

$$R_D a' = k_G a' (c_{ROH}^* - c_{ROH,G}) \quad (3.7)$$

Unter der Voraussetzung, daß die Flüssigphase- und Gasphase-Konzentrationen des Alkohols an der Phasengrenze im Gleichgewicht sind, entspricht c_{ROH}^* dem Dampfdruck des jeweiligen Alkohols bei der entsprechenden Temperatur, der aus Literaturdaten (Lide 1994; VDI 1977) interpoliert wurde. Die Gasphase-Konzentration $c_{ROH,G}$ wurde aus der desorbierten Stoffmenge des Alkohols, die sich aus dem Masseverlust der Flüssigphase über den Versuchszeitraum ergab, und dem Volumenstrom der Gasphase ermittelt:

$$c_{\text{EtOH,G}} = \dot{n} / \dot{V} \quad (3.8)$$

Analog zu $k_L(\text{O}_3)$ ergibt sich $k_G(\text{O}_3)$ für das jeweilige Lösungsmittel nach der Penetrationstheorie aus $k_G(\text{ROH})$:

$$k_G(\text{O}_3) = k_G(\text{ROH}) \cdot \sqrt{\frac{D_{\text{O}_3, \text{O}_2, T}}{D_{\text{ROH}, \text{O}_2, T}}} \quad (3.9)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten der Alkohole und von Ozon in Sauerstoff wurden nach der Gleichung von Fuller *et al.* (1969) abgeschätzt:

$$D_{A1,A2} [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}] = \frac{0,00143 T^{1,75}}{P \sqrt{M_{A1,A2}} [(\Sigma_v)_{A1}^{1/3} + (\Sigma_v)_{A2}^{1/3}]^2} \quad (3.10)$$

Hierbei ist T die Temperatur [K], P der Druck [bar], $M_{A1,A2} = 2[(1/M_{A1}) + (1/M_{A2})]^{-1}$, wobei M_{A1} und M_{A2} die molaren Massen der Gase sind [g mol^{-1}]. (Σ_v) sind die jeweiligen "Diffusionsvolumina", die ebenfalls nach Fuller *et al.* (1969) aus "atomaren Diffusionsvolumina" berechnet werden können: $(\Sigma_v)_{\text{O}_3} = 22,41$; $(\Sigma_v)_{\text{O}_2} = 16,3$; $(\Sigma_v)_{\text{EtOH}} = 51,77$; $(\Sigma_v)_{\text{MeOH}} = 31,25$. Da nur das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten benötigt wird und Druck und Temperatur aufgrund der Voraussetzung gleicher hydrodynamischer Verhältnisse gleich sein sollen, folgt nach Einsetzen von Gl. 3.10 in Gl. 3.9:

$$k_G(\text{O}_3) = k_G(\text{ROH}) \cdot \left(\sqrt[4]{\frac{\frac{1}{M_{\text{O}_3}} + \frac{1}{M_{\text{O}_2}}}{\frac{1}{M_{\text{ROH}}} + \frac{1}{M_{\text{O}_2}}}} \cdot \frac{\sqrt[3]{(\Sigma_v)_{\text{ROH}}} + \sqrt[3]{(\Sigma_v)_{\text{O}_2}}}{\sqrt[3]{(\Sigma_v)_{\text{O}_3}} + \sqrt[3]{(\Sigma_v)_{\text{O}_2}}} \right) \quad (3.11)$$

Es ergibt sich:

$$k_G(\text{O}_3) = k_G(\text{EtOH}) \cdot 1,16 \quad \text{für Ethanol} \quad (3.12)$$

$$k_G(\text{O}_3) = k_G(\text{MeOH}) \cdot 1,01 \quad \text{für Methanol} \quad (3.13)$$

3.3 Meßapparatur für die Ozonierungsreaktionen

Der prinzipielle Aufbau der Anlage bei den Ozonierungen ist in Abb. 3.5 wiedergegeben. Prinzipiell muß beim Umgang mit Ozon auf einige sicherheitstechnische Maßnahmen geachtet werden. Zum einen ist Ozon ein aggressives und sehr giftiges Gas: MAK = $0,1 \text{ ml m}^{-3}$ (ppm), $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ (Sorbe 1995). Alle Arbeiten werden deshalb in einem Abzug durchgeführt, wobei auf die Dichtigkeit aller mit Ozon in Kontakt tretenden Teile geachtet werden muß, da die erzeugten Ozonkonzentrationen bis knapp unter 100 g m^{-3} betragen, was eine Überschreitung des MAK-Wertes um den Faktor 500.000 (!) bedeutet. Zum anderen müssen alle mit Ozon in Kontakt stehenden Teile aus gegenüber Ozon inertem Material bestehen, da sie sonst angegriffen würden und dies selbstverständlich auch zu verfälschten Meßergebnissen führt. Geeignete Materialien sind Glas, PTFE (Teflon), Edelstahl (z.B. Werkstoff 1.4571) und reines Aluminium.

Der Sauerstoffstrom (a) gelangt durch einen Massendurchflußregler (b) in den Ozongenerator (c). Es genügt hierbei die Verwendung von technischem Sauerstoff. Das Ozon/Sauerstoff-Gemisch strömt nun in den thermostatisierten Reaktor ($\pm 0,1 \text{ K}$) (d) oder wahlweise durch einen Bypass (e), wodurch die Ozonkonzentration gemessen werden kann, die in den Reaktor strömt. Hinter dem Reaktor befindet sich eine Kühlfalle (f), die auf -10°C gekühlt ist und dafür sorgen soll, daß von dem durch den Gasstrom ausgetragenen Lösungsmittel ein möglichst großer Teil auskondensiert. Dies ist insofern für die anschließende Messung der Ozon-Gasphasekonzentration von Bedeutung, als daß ausgetragene Produkte sich im Ozonmeßgerät (g) absetzen können. Daher ist die Kühlfalle vor dem Meßgerät angebracht. Eine Beeinflussung der gemessenen Ozonkonzentration konnte durch Vorversuche ausgeschlossen werden.

Die Gasphasekonzentration von Ozon wird, wie beschrieben, UV-spektroskopisch bestimmt, die erhaltene Konzentration wird immer korrigiert auf eine Temperatur von $T = 273,15 \text{ K}$ und einen Druck von $P = 101,325 \text{ kPa}$ ausgegeben, so daß dieser Wert auf Temperatur und Druck im Reaktor umgerechnet werden kann. Die Bestimmung der Konzentration der Flüssigphasekomponenten erfolgt gaschromatographisch nach Probenahmen zu unterschiedlichen Reaktionszeitpunkten. Von jeder Probe werden gewöhnlich drei Chromatogramme aufgenommen und die Meßwerte gemittelt.

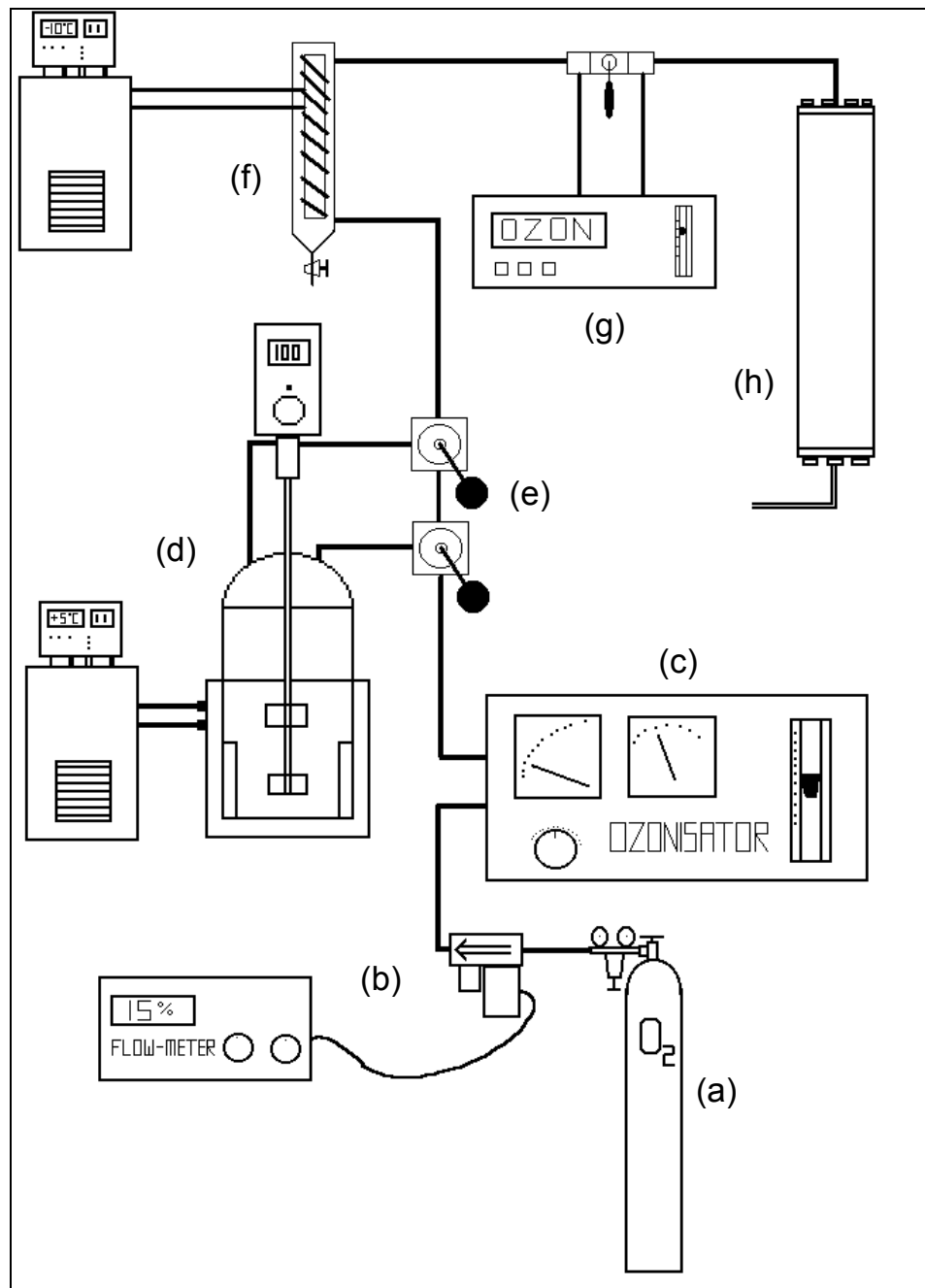


Abb. 3.5: Aufbau der Ozonierungsanlage.

Damit die verhältnismäßig hohen erzeugten Ozonmengen nicht in die Abluft gelangen, erfolgt eine Vernichtung des Restozons. Hierzu wird der Gasstrom über einen Katalysator (h) geleitet, der aus einem Gemisch von Mangan(IV)-oxid (50 bis 100 %), Kupfer(II)-oxid (10 bis 25 %) und Aluminiumoxid (10 bis 25 %) besteht. Da es sich hierbei um typische Oxidationskatalysatoren handelt, wird mit Sicherheit das in der Gasphase ausgetragene Lösungsmittel oxidiert. Die zweite Funktion der Kühlfalle ist also, möglichst wenig Lösungsmittel zum Katalysator gelangen zu lassen. Um die

entstandene Wärme, die dort beim exothermen Ozonzerfall und der ebenfalls exothermen Oxidation der Lösungsmittelanteile, die noch zum Katalysator gelangen, besser abführen zu können, befindet sich die Katalysatorschüttung in einem Edelstahlgehäuse mit einem Doppelmantel, durch den der Katalysator mit Leitungswasser gekühlt wird.

Grundsätzlich wird davon ausgegangen, daß die Konzentration des Ozons, die gemessen wird, wenn der Gasstrom durch den Bypass fließt (korrigiert um Druck und Temperatur), der Eingangskonzentration in den Reaktor entspricht. Beim Gasfluß durch den Reaktor wird mit dem Verhalten eines idealen Rührkessels gerechnet, so daß die hinter dem Reaktor gemessene und ebenfalls um Druck und Temperatur korrigierte Ozonkonzentration der im Reaktor herrschenden Konzentration entspricht. Beim Einströmen in den Reaktor wird das Ozon demnach auf die Konzentration am Reaktorausgang verdünnt. Die momentane Absorptionsgeschwindigkeit R_{Aa} wird aus der Konzentrationsdifferenz zwischen Reaktoreingang und -ausgang, dem Volumenstrom der Gasphase \dot{V} und dem Flüssigphasevolumen V_L ermittelt. Um die Beschleunigungsfaktoren und Widerstände der gasseitigen Grenzschicht berechnen zu können, wurden wie bei der Ermittlung der Parameter für den physikalischen Stofftransport in der Hauptsache Versuche mit Rührerdrehzahlen durchgeführt, bei denen man von einer annähernd ebenen Phasengrenzfläche ausgehen kann. Der Effekt höherer Rührerdrehzahlen kann dann nicht auf die gleiche Weise interpretiert werden, seine Kenntnis war aber für die Bestimmung der Kinetik der Ozonierung von Maleinsäuredimethylester zwingend notwendig. Während die Phasengrenzfläche bis zu einer Drehzahl von $N = 150$ bis 250 min^{-1} nahezu eben blieb, wurden für die kinetischen Messungen Versuche mit bis zu $N = 900 \text{ min}^{-1}$ durchgeführt. Diese hohen Drehzahlen waren nötig, um eine Stofftransportlimitierung des Ozoneintrags auszuschließen und somit die Ozonkonzentration in der Flüssigphase zu kennen.

Für verschiedene Untersuchungen waren Änderungen der in Abb. 3.5 gezeigten Anordnung notwendig. So wurden bei der Untersuchung der Ozonierung der verwendeten Cycloalkene auch mögliche andere Reaktionen betrachtet, die zu einem zusätzlichen unerwünschten Ozonverlust führen können. Dies waren der Selbstzerfall des Ozons in der Gasphase im Reaktor und die Reaktion mit Ethanol sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase. Der Selbstzerfall von Ozon in

der Flüssigphase kann hier aufgrund der schnellen Ozonierungsgeschwindigkeiten vernachlässigt werden.

Der Selbstzerfall des Ozons in der Gasphase wird untersucht, indem ein durch den flüssigkeitsfreien Reaktor geleiteter Ozonstrom gestoppt wird, so daß das Ozon im Reaktor eingeschlossen bleibt. Nach Ablauf einer gewählten Zeitspanne wird das verbleibende Ozon im Reaktor mit einem Sauerstoffstrom ausgespült und durch Integration der am Ozonmeßgerät ausgegebenen Konzentrationen die im Reaktor verbliebene Stoffmenge Ozon ermittelt. Diese Methode wird unter gleichen Startbedingungen bezüglich Massendurchfluß und Ozonstartkonzentration unter Variation der Reaktionsdauer wiederholt, um den zeitlichen Verlauf der Abnahme der Ozonmenge bzw. der damit verbundenen Ozonkonzentration zu bestimmen.

Ethanol ist durchaus nicht inert gegenüber Ozon. Die Reaktion liefert als Hauptprodukte Essigsäure und Wasserstoffperoxid und als Nebenprodukte Acetaldehyd, Wasser und Sauerstoff (Abb. 3.6). Die irreversible Reaktion folgt einer Kinetik zweiter Ordnung (Bailey 1982), erster Ordnung bezüglich beider Reaktanden. Um die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in der Gasphase zu bestimmen, werden ein Ozon/Sauerstoff-Strom und ein Ethanol/Sauerstoff-Strom im Reaktor vereinigt. Dazu wird der Sauerstoffstrom geteilt und beide Teilströme mittels Massendurchflußreglern festgelegt. Ein Sauerstoffstrom wird wie üblich durch den Ozonisator geleitet, der zweite durch einen mit Ethanol gefüllten Sättiger, der wie der Reaktor thermostatisiert wird. Das weitere Vorgehen entspricht der Messung des Ozon-Selbstzerfalls.

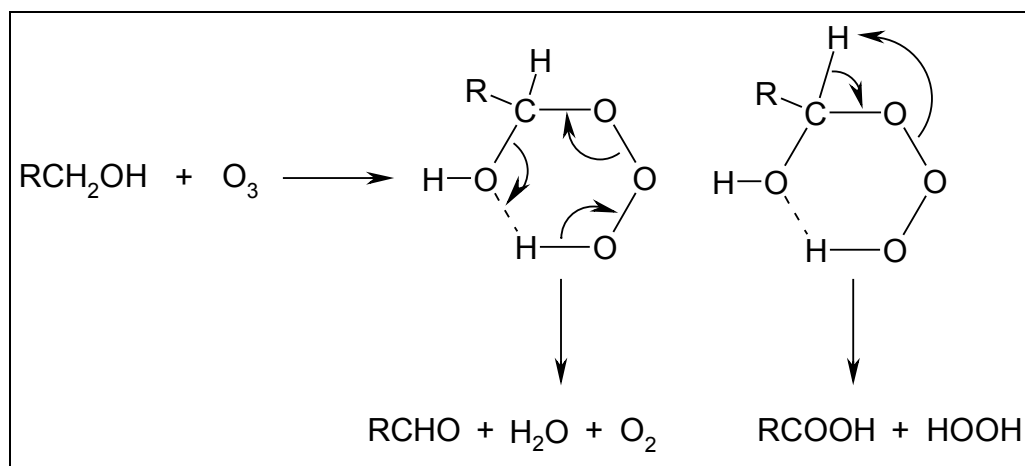


Abb. 3.6: Reaktion von Ethanol mit Ozon ($R = CH_3$) nach Bailey (1982).

Für die Auswertung muß jedoch die Ethanolkonzentration bekannt sein. Dazu muß die aus dem Sättiger ausgetragene Ethanolstoffmenge durch Auswiegen ermittelt werden. Die Startkonzentration ergibt sich dann aus dem Stoffmengenstrom des Ethanols und der Summe der einzelnen Volumenströme. Auch hier werden die Versuche mit unterschiedlichen Reaktionszeiträumen wiederholt. Die jeweils nach bestimmten Zeiten t im Reaktor vorliegende Ethanolkonzentration wird unter Annahme eines stöchiometrischen Verhältnisses von 1:1 für die Reaktion aus der Startkonzentration von Ozon und Ethanol sowie der Ozonkonzentration zur Zeit t berechnet:

$$c_{\text{EtOH}} = c_{\text{EtOH}}^0 - (c_{\text{O}_3}^0 - c_{\text{O}_3}) \quad (3.14)$$

Unter volumenkonstanten Bedingungen gilt dann für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dc_{\text{O}_3}}{dt} = -k_2 c_{\text{O}_3} c_{\text{EtOH}} = -k_2 c_{\text{O}_3} (c_{\text{EtOH}}^0 - (c_{\text{O}_3}^0 - c_{\text{O}_3})) \quad (3.15)$$

Zur Auswertung wird die Integralmethode verwendet. Nach Integration von Gl. 3.15 folgt:

$$\frac{\ln\left(\frac{c_{\text{EtOH}}^0 - (c_{\text{O}_3}^0 - c_{\text{O}_3})}{c_{\text{O}_3}}\right)}{c_{\text{EtOH}}^0 - c_{\text{O}_3}^0} = k_2 t + \frac{\ln\left(\frac{c_{\text{EtOH}}^0}{c_{\text{O}_3}^0}\right)}{c_{\text{EtOH}}^0 - c_{\text{O}_3}^0} \quad (3.16)$$

Nach Auftragen der linken Seite aus Gl. 3.16 gegen die Zeit und linearer Regression erhält man die Geschwindigkeitskonstante k_2 als Steigung der Geraden.

Die Reaktion des Ethanols in der Flüssigphase wurde auf zwei Arten untersucht. Einmal nach der gleichen Methode, wie bei den Reaktionen in der Gasphase, wobei diesmal das Lösungsmittel im Reaktor vorgelegt wurde. Es wird dabei die Sättigung der Gasphase mit Ethanol vorausgesetzt, der Dampfdruck des Ethanols kann aus Literaturdaten interpoliert werden. Zum anderen wurden Reaktionen mit stationärem Gasfluß durchgeführt. Hier wird das Lösungsmittel im Reaktor vorgelegt und der Ozon/Sauerstoff-Gasfluß abwechselnd durch den Reaktor und den Bypass geleitet, um die Eingangs- und Ausgangskonzentrationen des Ozons zu bestimmen. Durch den stetigen Fluß ist allerdings die Gasphase nicht gesättigt. Die prozentuale Sättigung wird in separaten Experimenten untersucht. An dieser Stelle muß natürlich

die ebenfalls ablaufende Gasphasereaktion berücksichtigt werden. Der Ozonverbrauch durch die Gasphasereaktion täuscht sonst eine zu schnelle Reaktion in der Flüssigphase vor. Da bei Ozonierungen die Reaktion in der Gasphase parallel der Reaktion mit dem Alken verläuft, muß sie bei der Analyse der Ozonierung berücksichtigt werden.

3.4 Meßapparatur für die Löslichkeitsmessungen

Die Löslichkeit eines Gases beeinflusst die Berechnung von Beschleunigungsfaktoren und die Anteile der einzelnen Grenzschichten am Stofftransportwiderstand sowie die Kinetik von Gas-Flüssig-Reaktionen. In diesem Zusammenhang muß also zur Auswertung der aus den Reaktionen gewonnenen Daten die Gaslöslichkeit ermittelt werden. Dasselbe gilt auch, wenn eine Reaktorauslegung durchgeführt wird. Neben der Löslichkeit von Ozon in den Alkoholen wurde auch die Löslichkeit in Wasser und wäßrigen Salzlösungen untersucht, da auch sie interessante Systeme darstellen, in denen Ozonierungen durchgeführt werden können.

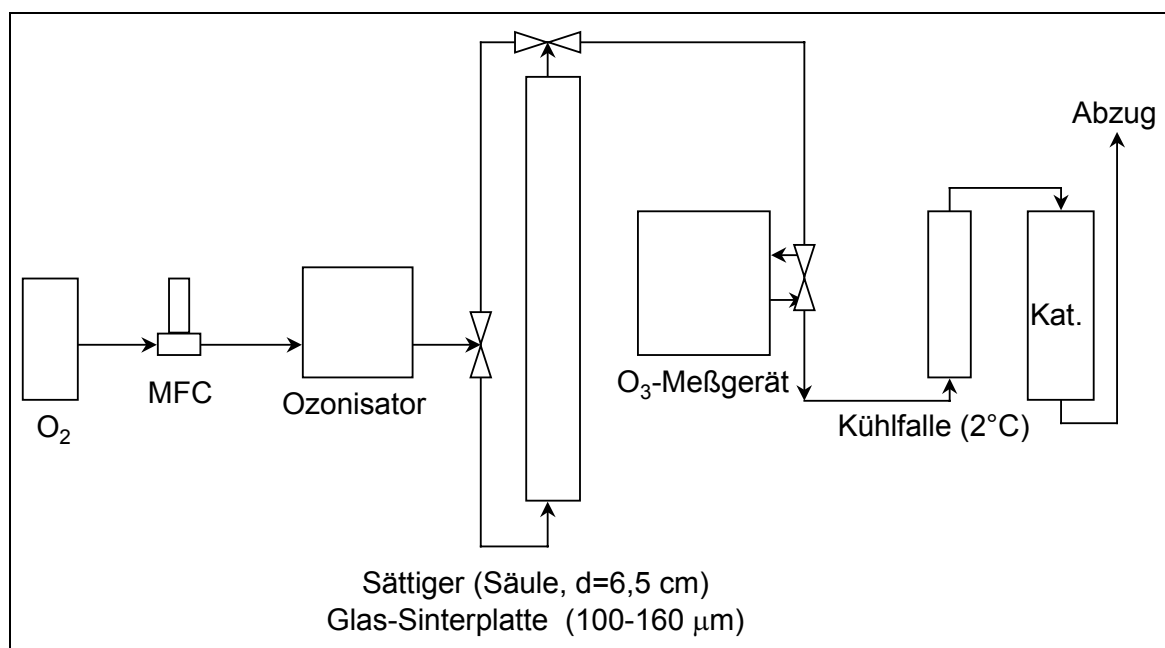
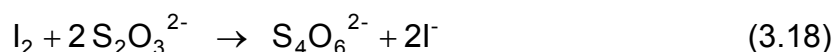
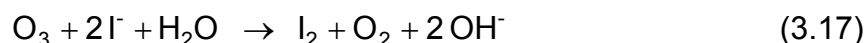


Abb. 3.7: Meßaufbau bei der Löslichkeitsbestimmung von Ozon.

Der Aufbau der Meßapparatur weicht in zwei Punkten von dem bei den Ozonierungen ab. Er ist in Abb. 3.7 dargestellt. Die Sättigung der Flüssigkeit mit Ozon wird nun in einer Säule durchgeführt, wobei der Gasstrom durch eine Glas-

Sinterplatte der Porosität 1 (P 160, Porenweite: 100 - 160 μm) in den Sättiger fließt. Dieser hat einen inneren Durchmesser von 6,5 cm und besitzt ein Fassungsvermögen von 2 l. Das eingesetzte Flüssigkeitsvolumen betrug $V_L = 0,5$ l. Der Sättiger wird durch einen Doppelmantel thermostatisiert ($\pm 0,1$ K). Zum anderen ist die Kühlfalle hinter dem Ozonmeßgerät angebracht, um den Partialdruck des mit dem Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragenen Lösungsmittels nicht durch Kondensation zu verändern. Dieser Effekt tritt natürlich auch bei den Ozonierungen auf, dort mußte aber eher mit der Verschmutzung des Meßgerätes durch ausgetragene Ozonierungsprodukte gerechnet werden als bei den Löslichkeitsmessungen.

Die Konzentration von Ozon in den untersuchten Lösungen wurde iodometrisch bestimmt. Da die Beständigkeit von Ozon in Wasser mit sinkendem pH-Wert ansteigt, wurde dieser bei den Messungen in wäßrigen Lösungen mit Schwefelsäure auf $\text{pH} \cong 3$ eingestellt. Die Flüssigkeiten im Sättiger wurden so lange mit einem Ozon/Sauerstoff-Strom beschickt, bis sich eine konstante Gasphasekonzentration an Ozon einstellte. Diese Konzentration lag im Bereich von $0,06 \text{ kg m}^{-3}$. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit betrug etwa $u_G = 1 \text{ cm s}^{-1}$. Damit war von einer Sättigung der Flüssigphase auszugehen. Die Proben aus dem Sättiger wurden direkt in eine vorgelegte Lösung eingeleitet. Diese enthielt bei der Mehrzahl der Messungen 10 ml einer $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Kaliumiodidlösung, 15 ml einer $0,05 \text{ N}$ Schwefelsäure und ca. weitere 50 ml deionisiertes Wasser. Das eingeleitete Ozon oxidiert das Iodid zu Iod (Gl. 3.17). Es muß also ein Überschuß an Iodid vorliegen, um das gesamte Ozon umzusetzen. Bei einigen Versuchen mußte aufgrund höherer Ozonlöslichkeit die Iodidmenge entsprechend vergrößert werden. Schließlich wurde etwas Stärke-Indikatorlösung zugegeben, welche die Lösung blau färbt, und mit einer Natriumthiosulfatlösung einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ titriert, bis das gesamte Iod wieder zum Iodid reduziert war (Gl. 3.18), das heißt bis zur Farblosigkeit.



Verwendet man für die Beschreibung der Löslichkeit die Henry-Konstante, so gilt:

$$H = \frac{p_{\text{O}_3}}{c_{\text{L},\text{O}_3}} \quad (3.19)$$

Der Partialdruck des Ozons p_{O_3} wird als Partialdruck in halber Säulenhöhe angegeben (Gl. 3.20). Dies ist der Mittelwert aus dem Kopfdruck und dem Druck am Begaser. Man benötigt zur Berechnung das molare Volumen von Ozon bei 273,15 K und 101,325 kPa ($V_0 = 22,387 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ (Kirschner 1991)), die Konzentration des Ozons am Meßgerät c_{M,O_3} (welche reduziert auf 273,15 K und 101,325 kPa ausgegeben wird), den Kopfdruck der Flüssigkeitssäule P_S , die Dichte der Flüssigkeit ρ_L , die Erdbeschleunigung $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$ sowie die Säulenhöhe h , die sich nach jeder Probenahme ändert:

$$p_{O_3} = V_0 \cdot c_{M,O_3} \cdot \left(P_S + \frac{\rho_L \cdot g \cdot h}{2} \right) \quad (3.20)$$

Die Flüssigphasekonzentration des Ozons c_{L,O_3} errechnet sich aus dem verbrauchten Volumen an Titrationslösung $V_{\text{titr.}}$, der Konzentration der Titrationslösung $c_{Na_2S_2O_3}$, der molaren Masse des Ozons M_{O_3} , der Dichte der Flüssigkeit und der Masse der jeweils analysierten Probe m_L .

$$c_{L,O_3} = \frac{V_{\text{titr.}} \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{O_3} \cdot \rho_L}{2 \cdot m_L} \quad (3.21)$$

Nach Einsetzen von Gl. 3.20 und 3.21 in Gl. 3.19 folgt für die Henry-Konstante:

$$H = \frac{V_0 \cdot c_{M,O_3} \cdot \left(P_S + \frac{\rho_L \cdot g \cdot h}{2} \right) \cdot 2 \cdot m_L}{V_{\text{titr.}} \cdot c_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{O_3} \cdot \rho_L} \quad (3.22)$$

Häufig wird die Löslichkeit in Form des Bunsen-Koeffizienten α angegeben, bei dem die Flüssigphasekonzentration an Ozon auf die jeweilige Gasphasekonzentration bezogen wird (vgl. Kap. 2.4). Im Falle der wäßrigen Lösungen wurde aus der halblogarithmischen Auftragung des Verhältnisses zwischen der Gaslöslichkeit in reinem Wasser und der Gaslöslichkeit in einer Salzlösung gegen die Salzkonzentration der Salzkonzentrationsbereich ermittelt, in dem das Verhalten nach der Sechenov-Gleichung (Gl. 2.27) beschrieben werden kann. Eine lineare Regression liefert dann die Sechenov-Konstante K_S als Steigung der Geraden.

4 Ozonlöslichkeiten

4.1 Löslichkeit in Ethanol und Methanol

Die Löslichkeit von Ozon in Ethanol und Methanol lässt sich mit der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode nicht bestimmen. Der Grund hierfür ist die Reaktivität dieser Lösungsmittel. Bei der Titration mit Ozon gesättigter Flüssigphaseproben tritt nach einer Aufhellung der Lösung eine erneute Blaufärbung auf. Dieser Vorgang lässt sich mehrmals wiederholen. Vermutlich findet eine langsame Reaktion statt, die nach vollständigem Umsatz des Ozons weiteres Iodid zu Iod oxidiert. Eine Ursache hierfür könnten peroxidische Verbindungen sein, die bei der Ozonierung von Alkoholen entstehen (vgl. Kap. 3.3).

Da die Löslichkeiten experimentell nicht zugänglich waren, wurde versucht, sie durch eine Anpassung von Literaturdaten zu bestimmen. Eine Möglichkeit ist die Anwendung der in Kap. 2.4 beschriebenen *scaled particle theory* (Wilhelm und Battino 1971). Hierzu wurden für verschiedene Lösungsmittel die bekannten Ozonlöslichkeiten (x_2), die Molvolumina (V_1), Lennard-Jones-Längen- und Energieparameter (σ_1 , ε_1/k) und die Dipolmomente (μ_1) des jeweiligen Lösungsmittels sowie die Polarisierbarkeit von Ozon (α_2) vorgegeben (Gl. 2.24 bis 2.26) und aus einer Anpassung durch nichtlineare Regression nach der Marquardt-Methode ein Lennard-Jones-Längenparameter und ein Lennard-Jones-Energieparameter (σ_2 , ε_2/k) für Ozon erhalten. Mit den so optimierten Parametern sollten sich dann für andere Lösungsmittel die Löslichkeiten abschätzen lassen, indem die beschriebenen Größen für das jeweilige Lösungsmittel wiederum in Gl. 2.24 bis 2.26 eingesetzt werden. Die Polarisierbarkeit von Ozon beträgt $\alpha_2 = 2,845 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ (Moelwyn-Hughes 1970). Die weiteren verwendeten Daten sind in Tab. 4.1 aufgeführt.

Die Optimierung ergab einen mittleren Fehler der Abschätzung von 43 %, wobei immer einer der zu optimierenden Parameter an eine vorgegebene Grenze stieß. In einem früheren Versuch von Lühring und Schumpe (1989) für Sauerstoff betrug die mittlere Abweichung von den experimentellen Werten lediglich 2,2 %. Diese Methode ist mit dem vorhandenen Datensatz folglich nicht geeignet, die Löslichkeiten von Ozon zu bestimmen. Einerseits ist der Datensatz sehr klein, andererseits mag es aber auch an der Natur des Ozons liegen, daß das Modell die Löslichkeiten dieses Gases nicht beschreiben kann.

Tab. 4.1: Daten zur Optimierung der Lennard-Jones-Parameter für Ozon nach der *scaled particle theory* bei $T = 25^\circ\text{C}$.

Lösungsmittel		$10^4 x_2^{(a)}$ [-]	$V_1^{(b)}$ [cm ³ mol ⁻¹]	$10^8 \sigma_1$ [cm]	ε_1/k [K]	$10^{18} \mu_1^{(e)}$ [D]
CCl ₄	Tetrachlormethan	77,22	97,14	5,947 ^(c)	322,7 ^(c)	0
CHCl ₃	Chloroform	69,42	80,67	5,389 ^(c)	340,2 ^(c)	1,02
C ₂ H ₂ Cl ₄	1,1,2,2-Tetrachlorethan	75,73	105,47	5,59 ^(d)	323 ^(d)	1,29
C ₃ H ₆ O ₂	Methylacetat	52,97	79,93	4,936 ^(c)	469,8 ^(c)	1,67

^(a)Battino (1981), ^(b)VDI (1977), ^(c)Reid *et al.* (1987), ^(d)Wilhelm und Battino (1971), ^(e)Landolt-Börnstein (1951).

Um dennoch einen Schätzwert für die Löslichkeit in den Alkoholen zu erhalten, wurde daher ein Vergleich von Literaturdaten für die Löslichkeit von Sauerstoff und Ozon in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Hier wurde das Verhältnis der jeweiligen Ostwald-Koeffizienten für verschiedene Lösungsmittel gebildet und die einzelnen Werte gemittelt. Die Temperaturen sind allerdings nur zum Teil identisch. Die verwendeten Daten sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt.

Tab. 4.2: Vergleich der Ostwald-Koeffizienten L von Ozon und Sauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln (Battino 1981), *eigene Messungen (Kap. 4.2.1).

Lösungsmittel		Ozon		Sauerstoff		$\frac{L(\text{O}_3)}{L(\text{O}_2)}$
		L	T [°C]	L	T [°C]	
CCl ₄	Tetrachlormethan	1,96	25	0,246	25	7,97
CHCl ₃	Chloroform	2,12	25	0,278	20	7,63
C ₂ Cl ₃ F ₃	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	2,06	25	0,602	20	3,42
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,2-Dichlorethan	1,95	25	0,178	20	11,0
C ₃ H ₆ O ₂	Methylacetat	1,63	25	0,270	22	6,04
C ₃ H ₆ O ₂	Propionsäure	1,95	25	0,277	20	7,04
H ₂ O	Wasser	0,271*	25	0,0310	25	8,74

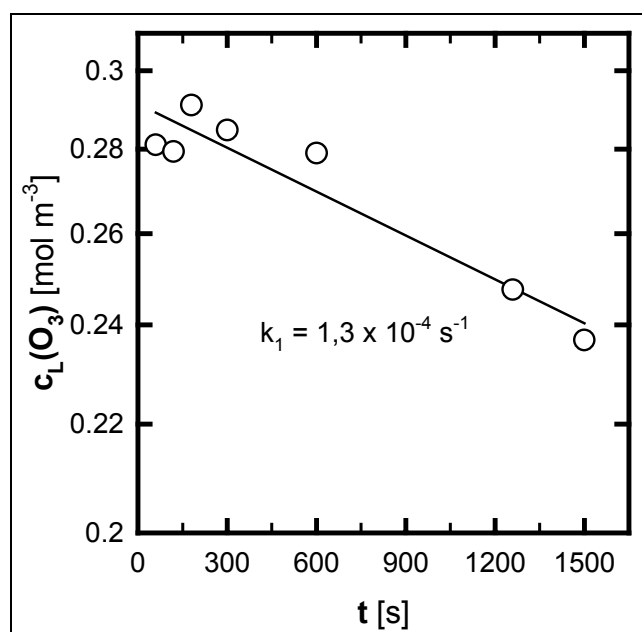
Da diese Methode nur einen groben Näherungswert darstellen kann, wurde als Mittelwert $L(\text{O}_3)/L(\text{O}_2) \approx 7$ angenommen. Die Löslichkeiten in Ethanol und Methanol wurden nun mit diesem Verhältnis aus Literaturwerten abgeschätzt:

Tab. 4.3: Abschätzung der Ostwald-Koeffizienten L für Ozon in Ethanol und Methanol aus Literaturdaten für Sauerstoff (Battino 1981).

Lösungsmittel	T [°C]	L (Sauerstoff)	L (Ozon)
Ethanol	5	0,233	$\approx 1,6$
Methanol	-9	0,244	$\approx 1,7$
	-5	0,245	$\approx 1,7$
	0	0,246	$\approx 1,7$

4.2 Löslichkeiten in wäßrigen Salzlösungen

Die Messung der Löslichkeit von Ozon in wäßrigen Salzlösungen wurde nach der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Voraus ging die Messung der Kinetik des Ozonabbaus in Wasser bei $T = 298$ K. Die erhaltene Geschwindigkeitskonstante muß mit der Stoffübergangszahl $k_L a$ verglichen werden (Gl. 2.32). Bei einer Konzentration von $c(\text{O}_3) = 1,09 \text{ mol m}^{-3}$ in der Gasphase des Sättigers wurde der Gasstrom gestoppt und die Ozonkonzentration in der Flüssigphase nach Probenahme zu verschiedenen Zeiten iodometrisch bestimmt. Die Ozonkonzentrationen der Flüssigphase sind in Abb. 4.1 halblogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Für die Anfangswerte ist eine Streuung der gemessenen Ozonkonzentrationen zu beobachten. Für eine Kinetik erster Ordnung in Ozon (Roth und Sullivan 1981) ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

**Abb. 4.1:** Kinetik des Ozonzerfalls im Sättiger: Wasser, $\text{pH} \approx 3$.

Zur Abschätzung der Stoffübergangszahl $k_L a$ wird eine Darstellung von $k_L a$ -Werten für das System Sauerstoff/Wasser in Blasensäulen mit Sinterplatten als Gasverteiler (Schumpe und Nigam 1996) herangezogen. Die Porenweite (150 μm) entspricht dabei der hier verwendeten Glassinterplatte. Für die eingestellte Gasleerrohrgeschwindigkeit $u_G = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ liegt die Stoffübergangszahl jedenfalls um mehr als den Faktor 100 über der gemessenen kinetischen Konstante k_1 . In Gl. 2.32 wird $k_1/k_L a \ll 1$, und die stationäre Ozonkonzentration in der Lösung ist näherungsweise mit der Sättigungskonzentration $c_L^*(\text{O}_3)$ gleichzusetzen. Somit ist der Ozonzerfall in der Flüssigphase des Sättigers gegenüber dem Stofftransport in die Flüssigphase zu vernachlässigen. Roth und Sullivan (1981) wiesen darauf hin, daß der Effekt des Ozonzerfalls in früheren Untersuchungen verschiedener Autoren nicht ausdrücklich berücksichtigt wurde. In einem solchen Fall wird die Flüssigphasekonzentration von Ozon und damit die Löslichkeit unterschätzt.

4.2.1 Meßergebnisse der Löslichkeitsbestimmungen

Zur Berechnung der Sechenov-Konstanten für Salzlösungen (Gl. 2.27) wird die Löslichkeit in Wasser ($c_S = 0$) mit einbezogen. Es werden dabei keine Literaturwerte berücksichtigt, sondern nur die eigenen Messungen verwendet, da Materialien und Methoden variieren und die Löslichkeit in Wasser bei den Literaturwerten eine große Streuung zeigt. In Tab. 4.4 sind die gemessenen Henry-Konstanten für Wasser bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt und in Abb. 4.2 graphisch dargestellt.

Tab. 4.4: Henry-Konstanten H_0 für Ozon in Wasser; eigene Messungen.

T [K]	278,2 K	283,2 K	288,2 K	293,2 K	298,2 K
$H_0 [\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1}]$	5,10	6,57	7,95	9,45	9,19
Standardabweichung	0,33	0,25	0,39	0,81	0,63
Anzahl d. Experimente	11	8	10	11	14

Man erkennt die Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur, wie sie auch in der Literatur beschrieben wird (Roth und Sullivan 1981). Bei 293 K liegt die Henry-Konstante im Vergleich zu den übrigen Werten sehr hoch, allerdings ist aus Tab. 4.4

auch ersichtlich, daß die Standardabweichung hier besonders groß war. Die Hauptfehlerquelle dürfte die Messung der Ozonkonzentration in der Gasphase sein, deren Ungenauigkeit bis zu $\pm 3 \%$ beträgt.

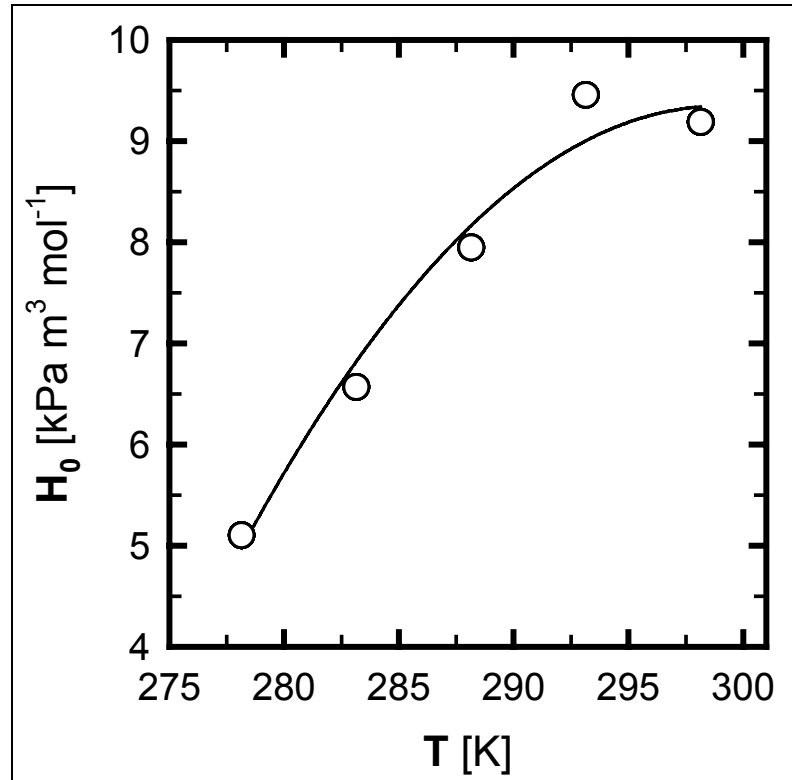


Abb. 4.2: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten H_0 für Ozon in Wasser; eigene Messungen.

Um die gemessenen Werte mit den Literaturwerten vergleichen zu können, wurden die in der Literatur verfügbaren Daten in Henry-Konstanten umgerechnet, soweit dies notwendig war. Einige sichtlich zu geringe Löslichkeiten bei höheren Temperaturen wurden dabei nicht verwendet. Bei diesen Werten mag der Ozonzerfall nicht ausreichend berücksichtigt worden sein. Die erhaltenen 40 Löslichkeiten wurden zusammen mit den fünf eigenen Meßergebnissen in der Form von Gl. 4.1 angepaßt. Der mittlere Fehler beträgt dabei 10 %. Der Datensatz enthält Löslichkeiten im Temperaturbereich von 273 bis 333 K und ist in Abb. 4.3 dargestellt.

$$\log \frac{H_0}{\text{kPa m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5,12 - \frac{1230}{T/\text{K}} \quad (4.1)$$

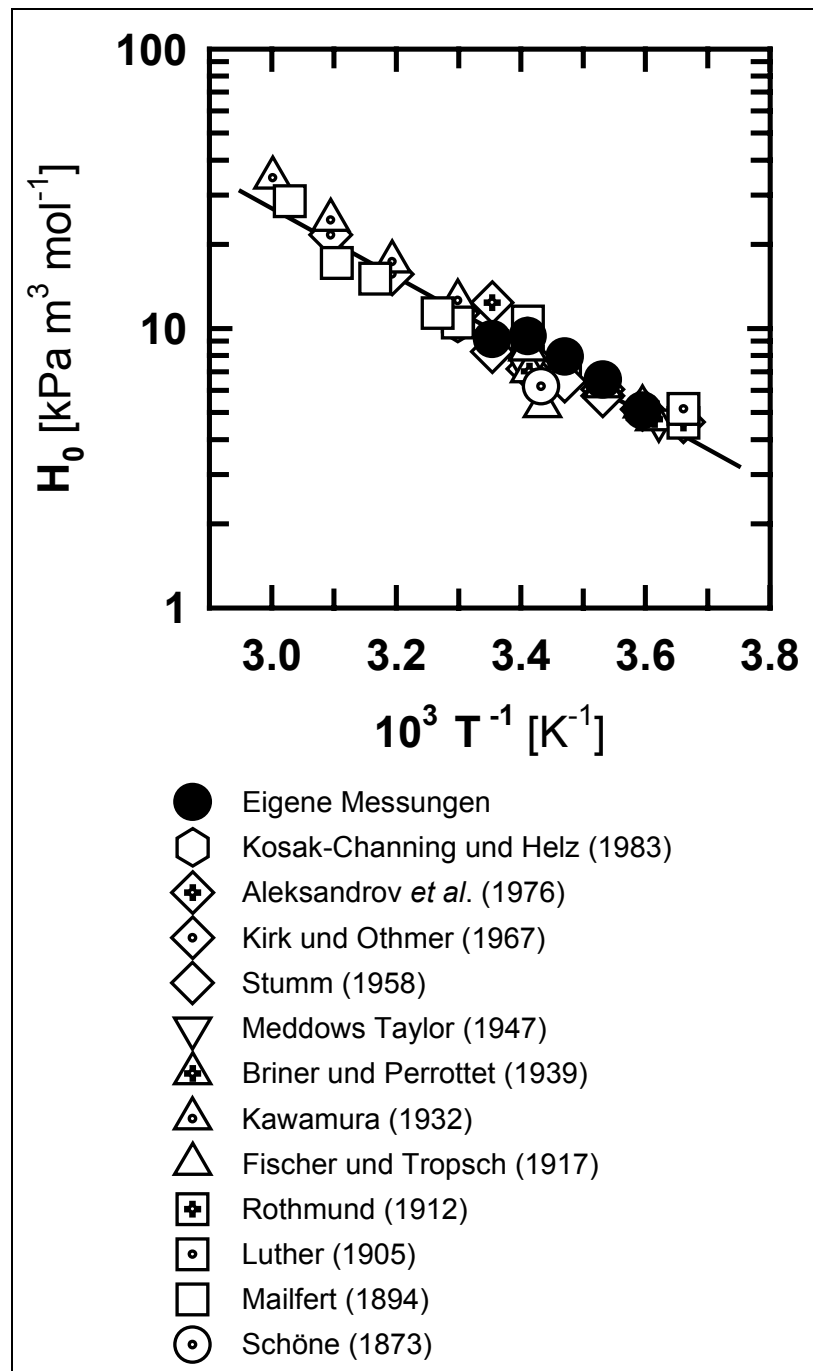


Abb. 4.3: Vergleich experimenteller Ozonlöslichkeiten in Wasser mit der Anpassung nach Gl. 4.1.

Alternativ dazu wurde der Datensatz mit Molenbrüchen als Löslichkeitsgröße in Anlehnung an Wilhelm *et al.* (1977) angepaßt:

$$\frac{RT}{\text{J mol}^{-1}} \ln x_2 = 23700 - 151 \frac{T}{\text{K}} \quad (4.2)$$

Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen in Salzlösungen sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 aufgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei bis fünf Einzelmessungen. Die gemessenen Löslichkeiten wurden bis zu den aufgeführten Konzentrationen nach der Sechenov-Gleichung ausgewertet. Die maximale Konzentration ist von Salz zu Salz unterschiedlich, beim Kaliumchlorid wurden nur Messungen bis zu einer Konzentration von 1 kmol m^{-3} durchgeführt, bei anderen Salzen bis 2 kmol m^{-3} . Die Tabellen 4.5 und 4.6 enthalten ebenfalls die berechneten Sechenov-Konstanten.

Tab. 4.5: Henry- und Sechenov-Konstanten für Ozon in wäßrigen Salzlösungen.

$c_s [\text{kmol m}^{-3}]$	H [$\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1}$]			
	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄	Ca(NO ₃) ₂
	T = 298,2 K	298,2 K	298,2 K	298,2 K
0,5	9,59	9,64	15,3	12,1
0,75	-	9,88	18,0	-
1,0	11,1	10,9	27,0	14,1
1,5	13,6	-	42,8	18,7
2,0	15,1	-	-	20,1
$K_s [\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}]$	0,110	0,064	0,449	0,182

Tab. 4.6: Henry- und Sechenov-Konstanten für Ozon in wäßrigen Magnesiumsulfatlösungen.

$c_s [\text{kmol m}^{-3}]$	H [$\text{kPa m}^3 \text{mol}^{-1}$]				
	MgSO ₄				
	T = 278,2 K	283,2 K	288,2 K	293,2 K	298,2 K
0,5	6,49	7,61	9,62	12,0	13,6
0,75	-	-	11,5	-	-
1,0	9,56	10,8	-	16,5	21,3
1,35	-	-	19,5	-	-
1,5	13,5	15,2	-	24,2	31,0
$K_s [\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}]$	0,282	0,240	0,277	0,267	0,358

Diese ergeben sich aus linearer Regression der Daten der Löslichkeit in den Salzlösungen und derjenigen in Wasser, wobei jeder Wert nach der Anzahl der

Einzelmessungen gewichtet wird. Obwohl die Regressionsgerade nach der Sechenov-Gleichung durch den Ursprung verlaufen müßte, wurden die Anpassungen nicht durch den Ursprung gezwungen, da die Meßwerte der Löslichkeit in Wasser der gleichen Meßungenaugkeit unterliegen wie alle anderen Werte.

Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse der Messungen bei 298 K. Sie zeigt auch das Verhältnis der einzelnen Sechenov-Konstanten untereinander. Dies läßt sich mit den Parametern des Modells von Weisenberger und Schumpe (1996) gut nachvollziehen. Danach ist für ein bestimmtes Gas der Gasparameter h_G bei einer Temperatur eine Konstante, so daß man die Sechenov-Konstanten verschiedener Salze durch Addition der einzelnen ionenspezifischen Parameter h_i dann direkt vergleichen kann, wenn die gesamte Anzahl der Ionen im Salz ($\sum x_i$) gleich ist (Gl. 2.28). Diese Werte können also auch ohne Kenntnis des Gasparameters h_G für Ozon verglichen werden.

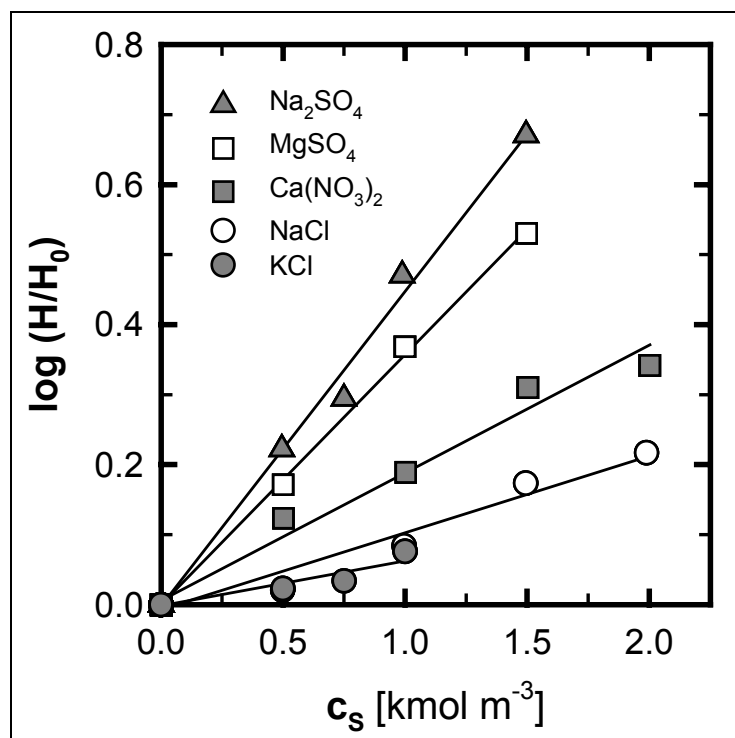
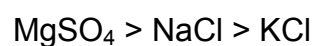
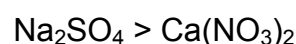


Abb. 4.4: Aussalzeffekt für Ozon in wäßrigen Salzlösungen bei 298,2 K.

Führt man diese Rechnung für die untersuchten Salze durch, so ergeben sich folgende Aussagen für K_S (Ozon, 298,2 K):



Beide Reihenfolgen sind in Abb. 4.4 deutlich zu erkennen. Insofern ergeben die Messungen eine Übereinstimmung mit dem Modell. In Abb. 4.5 ist der Aussalzeffekt von Magnesiumsulfat bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Die temperaturbedingte Änderung ist hier nicht sehr groß.

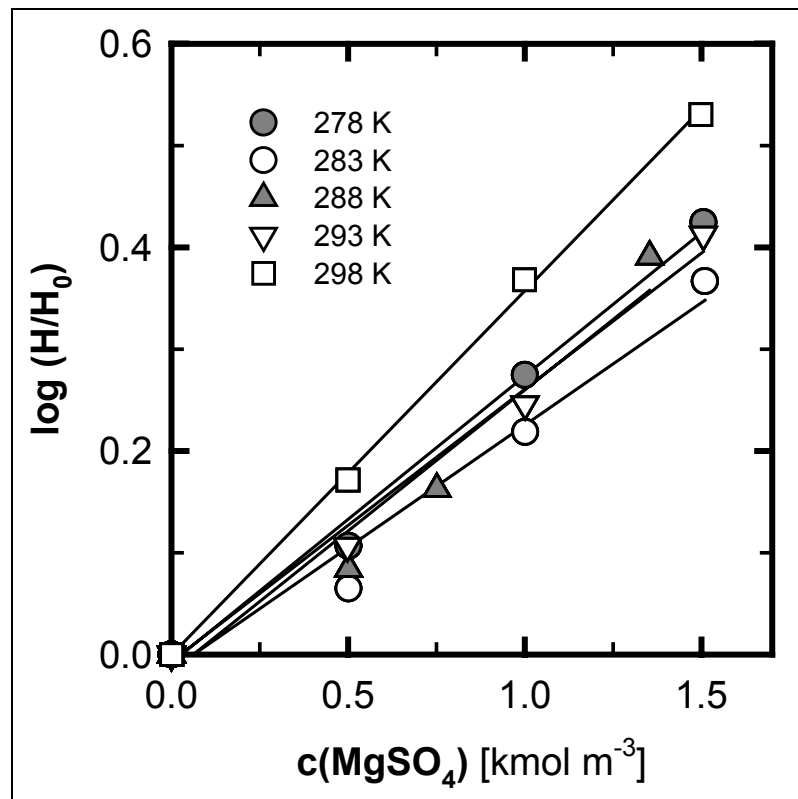


Abb. 4.5: Aussalzeffekt für Ozon in wässrigen Magnesiumsulfatlösungen.

Die Sechenov-Konstanten für Magnesiumsulfat sind in Abb. 4.6 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Werte zeigen keine eindeutige Tendenz, der Temperaturbereich von 20 K ist allerdings auch nicht sehr groß. Die Temperatur von 298 K wurde nicht überschritten, da mit steigender Temperatur auch der Ozonzerfall zunimmt und dann die Annahme von $k_1/k_{La} \ll 1$ nicht mehr sicher ist. In Anlehnung an das Löslichkeitsmodell wird eine lineare Abhängigkeit der Sechenov-Konstante von der Temperatur angenommen, repräsentiert durch einen gasspezifischen Temperaturparameter (Kap. 4.2.2).

Eine interessante Beobachtung trat bei der Untersuchung von Ammoniumchlorid auf. Hier schien ein Einsalzeffekt bis zu einer Konzentration von 2 kmol m^{-3} mit der Sechenov-Gleichung korrelierbar zu sein. Singer und Zilli (1975) sowie Colberg und Lingg (1978) berichten jedoch über eine pH-abhängige Ozonierung von Ammonium-

chlorid. Es ist demnach denkbar, daß Oxidationsprodukte bei der iodometrischen Bestimmung zu hohe Ozonkonzentrationen vortäuschen, die dann scheinbar zu einem Einsalzeffekt führen.

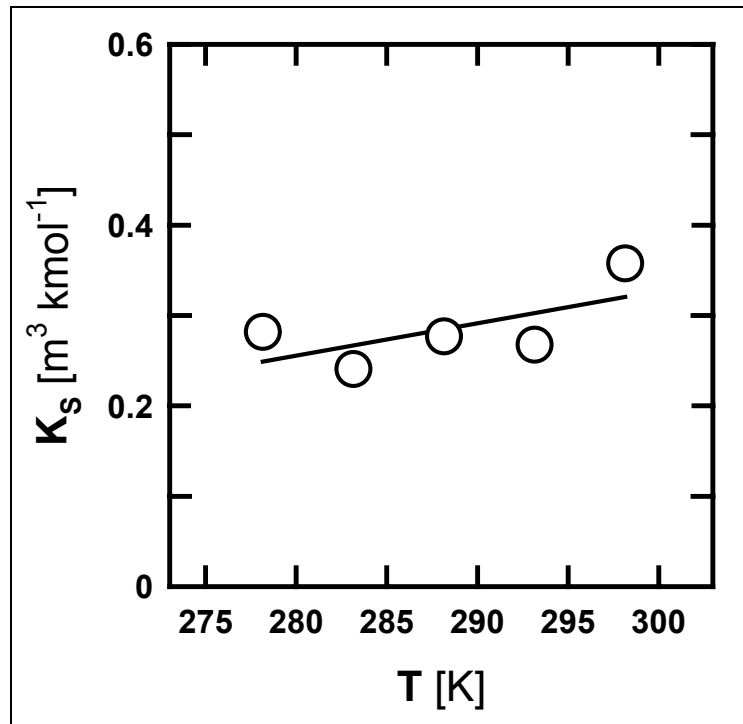


Abb. 4.6: Temperaturabhängigkeit der Sechenov-Konstante für Ozon in wäßrigen Magnesiumsulfatlösungen.

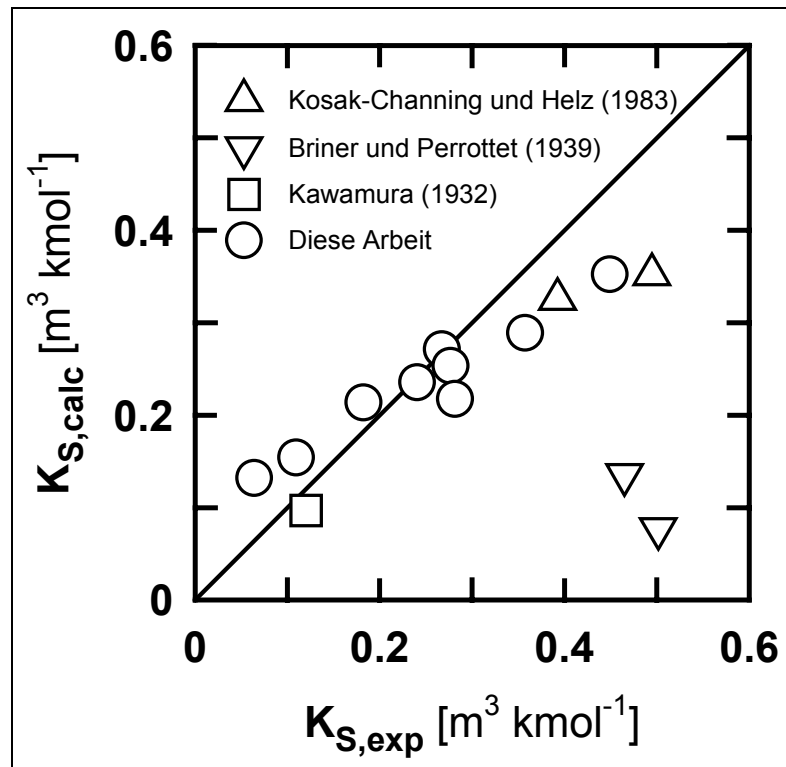
4.2.2 Modellparameter zur Abschätzung von Ozonlöslichkeiten

Aus den gemessenen Sechenov-Konstanten wurden die Modellparameter $h_{G,0}$ und h_T für Ozon bestimmt (Gl. 2.29 und 2.30). Dazu wurden die ionenspezifischen Parameter h_i aus dem Modell von Weisenberger und Schumpe (1996) übernommen und damit die gasspezifischen Parameter für Ozon berechnet. Dabei wurde der Parameter $h_{G,0}$ aus den fünf Sechenov-Konstanten bei $T = 298,2 \text{ K}$ nach der Methode der geringsten Fehlerquadratsumme optimiert, während der Temperaturparameter h_T aus den Werten für Magnesiumsulfat in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wurde. Auf eine Anpassung des Gesamtsystems wurde verzichtet, da das vorhandene Modell auf einer wesentlich größeren Datenmenge basiert und die Anpassung für Ozon stärkere Abweichungen zeigt. Die Standardabweichung der experimentellen Sechenov-Konstanten von den mit den Modellparametern berechneten Werten beträgt 0,06. Im Modell von Weisenberger und Schumpe (1996) beträgt die Standardabweichung nur 0,026.

Tab. 4.7: Gasspezifische Modellparameter für Ozon (Gl. 2.29 und 2.30).

$10^3 h_{G,0}$ [m ³ kmol ⁻¹]	$10^3 h_T$ [m ³ kmol ⁻¹ K ⁻¹]	Temperaturbereich [K]	Anzahl experiment. K _S -Werte
3,96	1,79	278 - 298	9

In Abb. 4.7 sind die berechneten Sechenov-Konstanten gegen die experimentellen aufgetragen, zum Vergleich wurden einige Literaturwerte hinzugefügt. Die Löslichkeiten von Kosak-Channing und Helz (1983) für Natriumsulfat sowie von Kawamura (1932) für Schwefelsäure lassen sich mit dem Modell ausreichend beschreiben. Der Aussalzeffekt für die Daten von Briner und Perrottet (1939) für Natriumchlorid ist deutlich größer als der berechnete; es handelt sich allerdings um Einzelmessungen bei nur einer Salzkonzentration.

**Abb. 4.7:** Vergleich experimenteller Sechenov-Konstanten mit berechneten Werten nach Gl. 2.28 und 2.29 mit den Parametern aus Tab. 4.7.

Die Anwendung des Modells auf die Löslichkeit von Ozon in Mischsalz-Lösungen wurde anhand zweier Beispiele untersucht. Für ein Gemisch aus 0,42 M Kaliumchlorid und 0,85 M Natriumsulfat sowie für ein Gemisch aus 0,7 M Natriumchlorid und 0,7 M Calciumnitrat wurden die Ozonlöslichkeiten bei $T = 298,2$ K gemessen

und die Henry-Konstanten H mit einer Abschätzung unter Verwendung der Modellparameter verglichen (Gl. 2.30). Für die Löslichkeit in Wasser H_0 diene dabei der in Tab. 4.4 aufgeführte Wert aus den eigenen Messungen. Im ersten Fall betrug die Abweichung der abgeschätzten Henry-Konstante +14 %, im zweiten Fall +37 %. Diese Abweichungen sind relativ groß. Mit Sicherheit sind zusätzliche Daten von Ozonlöslichkeiten in Elektrolytlösungen als Grundlage einer Optimierung der Modellparameter für Ozon wünschenswert. Bei der Auswahl der Salze ist dabei aber immer zu berücksichtigen, daß keine reaktiven Systeme verwendet werden.

5 Ozonierung von Cycloocten und Cyclododecen in Ethanol

Als Modellsystem zur Untersuchung von Stofftransportphänomenen wurde die Ozonierung von Cycloocten und Cyclododecen in Ethanol bei 278,2 K betrachtet. Der Versuchsaufbau ist in Kap. 3.3 beschrieben, die Anlage in Abb. 3.5 dargestellt. Ein besonderes Gewicht hatte die Berücksichtigung der möglichen Nebenreaktionen des Ozons, besonders mit dem Lösungsmittel, das nicht nur den Reaktionsmechanismus der Ozonierung beeinflusst (vgl. Abb. 2.2), sondern konkurrierend selbst zum Ozonverbrauch beiträgt.

5.1 Flüssigkeits- und gaseitige Stoffübergangskoeffizienten

Die Stoffübergangszahlen für Ozon wurden aus denen für Sauerstoff nach der Penetrationstheorie abgeleitet (Kap. 3.2). Bei den Messungen wurde $k_L a'$ im Temperaturbereich von $T = 274,2$ bis $283,2$ K und im Drehzahlbereich von $N = 50$ bis 200 min^{-1} untersucht. Es wurden sowohl Desorptions- als auch Absorptionsexperimente durchgeführt. Beide Arten der Messung lieferten übereinstimmende Ergebnisse. Die

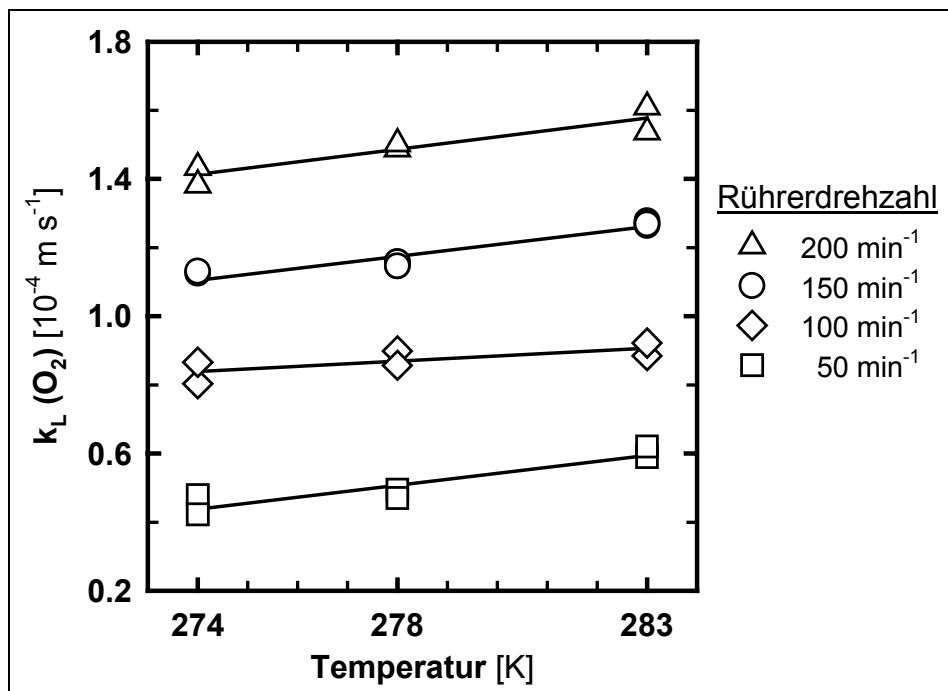


Abb. 5.1: Abhängigkeit des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L des Systems Sauerstoff/Ethanol von der Temperatur.

Phasengrenzfläche blieb bei allen Experimenten eben, so daß a' als eine konstante Größe betrachtet werden kann. Abb. 5.1 zeigt den Einfluß der Temperatur auf den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L . Der k_L -Wert nimmt nahezu linear mit der Temperatur zu.

Um die Meßergebnisse genauer zu betrachten, können sie mit einer dimensionslosen Kennzahlengleichung verglichen werden. Bei Versteeg *et al.* (1987) findet sich für Rührzellenreaktoren mit ebener Phasengrenzfläche für wäßrige Lösungen und Schmidt-Zahlen im Bereich $Sc > 1000$ folgende Kennzahlengleichung:

$$Sh = 0,064 Re^{0,72} Sc^{0,5} \quad (5.1)$$

Die dimensionslosen Kennzahlen sind wie folgt definiert:

$$Sh = \frac{k_L d_{\text{Rührer}}}{D}, \quad Re = \frac{d_{\text{Rührer}}^2 N \rho}{\eta}, \quad Sc = \frac{\eta}{\rho D} \quad (5.2)$$

Hier ist D der Diffusionskoeffizient des gelösten Gases, N die Rührerdrehzahl, ρ und η sind die Dichte und die dynamische Viskosität der Flüssigkeit. Zwar ist diese Gleichung nicht einfach auf organische Lösungsmittel übertragbar, jedoch beschreiben Littel *et al.* (1991) Meßergebnisse in Rührzellen mit Alkoholen als Lösungsmittel, bei denen der Stofftransport in Methanol und Ethanol in erster Näherung durch eine ähnliche Abhängigkeit beschrieben werden kann. Die k_L -Werte sind jedoch deutlich größer als bei wäßrigen Lösungen. Gl. 5.1 zeigt zwei wichtige Abhängigkeiten: Zum einen gilt für die Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten vom Diffusionskoeffizienten $k_L \propto \sqrt{D}$, was der Abhängigkeit nach der Penetrationstheorie entspricht. Zum anderen findet sich die Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl $k_L \propto N^{0,72}$. Logarithmiert man Gl. 5.1, so gilt für alle bei gleicher Temperatur ($d_{\text{Rührer}}$, D , ρ und η konstant) gemessenen Werte:

$$\log k_L = x \cdot \log N + \text{const.} \quad (5.3)$$

Dabei entspricht x dem Exponenten der Reynolds-Zahl in Gl. 5.1. Bei logarithmischer Auftragung von k_L gegen N erhält man durch lineare Regression diesen Exponenten. Abb. 5.2 zeigt diese Auftragung für die experimentellen Daten des Systems Sauerstoff/Ethanol (vgl. Abb. 5.1).

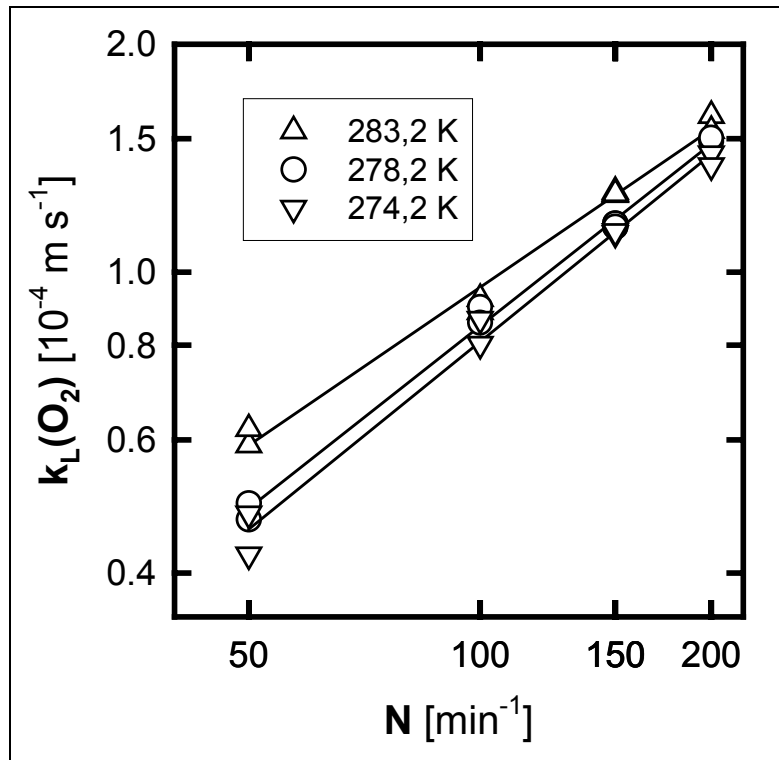


Abb. 5.2: Logarithmische Darstellung der k_L -Werte des Systems Sauerstoff/Ethanol in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl N .

Die Steigungen liegen zwischen 0,69 (283,2 K) und 0,82 (274,2 K), das gewichtete Mittel liegt bei 0,77. Die Abhängigkeit ist also mit den Ergebnissen für Wasser vergleichbar. Übernimmt man die Abhängigkeit $k_L \propto \text{Re}^{0,72}$, so erhält man bei logarithmischer Auftragung von $\text{Sh}/\text{Re}^{0,72}$ gegen die Schmidt-Zahl den Exponenten der Schmidt-Zahl. Eine entsprechende Auftragung der Werte ergibt $\text{Sc}^{0,48}$ (Abb. 5.3). Dieser liegt nahe dem Exponenten in Gl. 5.1: $\text{Sc}^{0,5}$. Das bestätigt die Anwendbarkeit der Penetrationstheorie für das untersuchte System. Übernimmt man schließlich die Abhängigkeiten nach Gl. 5.1 und wendet sie auf die Daten für Sauerstoff/Ethanol an, so erhält man:

$$\text{Sh} = 0,366 \text{ Re}^{0,72} \text{ Sc}^{0,5} \quad (5.4)$$

Die Standardabweichung der optimierten Konstante beträgt $3,6 \cdot 10^{-3}$. In Abb. 5.3 sind die Meßwerte in Form der dimensionslosen Kennzahlen aufgetragen. Zum Vergleich sind Gl. 5.1 und 5.4 dargestellt.

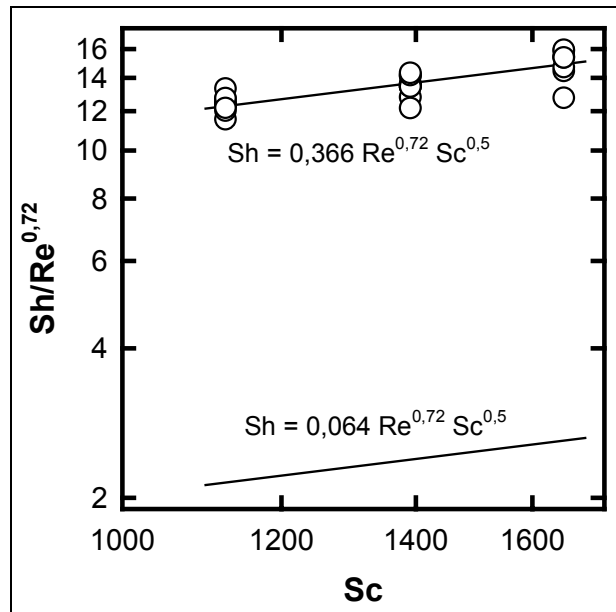


Abb. 5.3: Logarithmische Darstellung der k_L -Werte des Systems Sauerstoff/Ethanol in Form von dimensionslosen Kennzahlen.

Ein Grund für die deutlich höheren gemessenen k_L -Werte für Ethanol im Vergleich zu der von Versteeg *et al.* (1987) für wässrige Systeme aufgestellten Beziehung (Gl. 5.1) mögen unterschiedliche Rührertypen bzw. -geometrien sein. Littel *et al.* (1991) fanden diese Unterschiede jedoch auch, obwohl sie in beiden Systemen den gleichen Rührer verwendeten. Sie konnten aber keine abschließende Begründung für dieses Verhalten finden. In Abb. 5.4 sind die mit Gl. 5.4 berechneten k_L -Werte in einem Paritätsdiagramm gegen die experimentell ermittelten Werte aufgetragen.

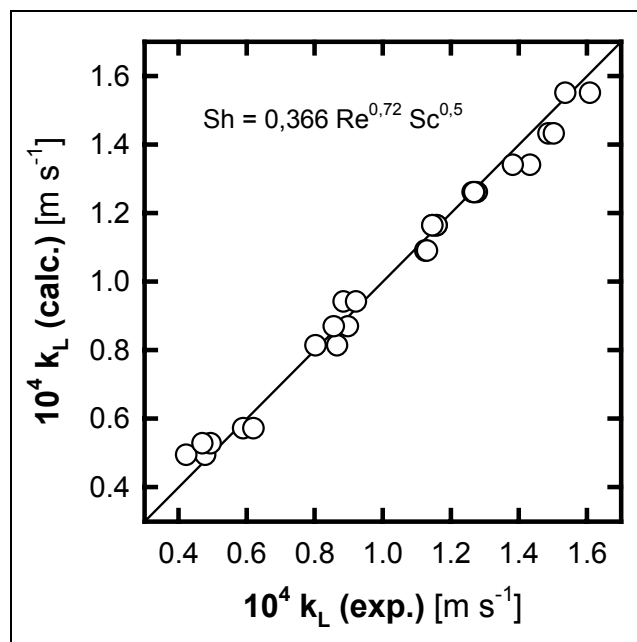


Abb. 5.4: Paritätsdiagramm der gemessenen und mit Gl. 5.4 berechneten k_L -Werte des Systems Sauerstoff/Ethanol.

Die Stoffübergangskoeffizienten für Ozon, die sich aus den experimentellen Daten durch Umrechnung nach Gl. 3.6 ergeben, sind in Tab. 5.1 aufgeführt.

Tab. 5.1: Berechnete flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten für Ozon.

Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	k _L (O ₃) bei unterschiedlichen Temperaturen [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]		
	274,2 K	278,2 K	283,2 K
50	0,42	0,45	0,56
100	0,78	0,82	0,84
150	1,05	1,08	1,19
200	1,31	1,39	1,47

Für die Ozonierung bei $N = 250 \text{ min}^{-1}$ ($T = 278,2 \text{ K}$) wurde $k_L(\text{O}_3) = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ aus den gezeigten Abhängigkeiten berechnet. Der gasseitige Stoffübergangskoeffizient k_G für Ozon wurde aus k_G für Ethanol bei Rührerdrehzahlen von 50, 150 und 250 min^{-1} (Kap. 3.2, Gl. 3.12) bestimmt. Er zeigte keine tendenzielle Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl. Daher wurden die erhaltenen Werte gemittelt. Für Ozon ergab sich: $k_G(\text{O}_3) = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ (Standardabweichung $3,8 \cdot 10^{-3}$).

5.2 Ozonierung

Die Reaktionen von Cycloocten und Cyclododecen mit Ozon zeigen typischerweise den in Abb. 5.5 aufgezeigten Konzentrationsverlauf. Die eingesetzten Startkonzentrationen der Alkene liegen um den Faktor 100 über der Reaktoreingangskonzentration an Ozon. Dies ist notwendig, da es sich bei den Ozonierungen um schnelle Reaktionen handelt und Ozon durch den kontinuierlichen Gasstrom nachgeliefert wird. Während die Konzentration des Alkens rasch abnimmt, steigt die Ozonkonzentration am Ausgang des Reaktors entsprechend in Richtung der Eingangskonzentration an, erreicht diese aber nicht, selbst dann nicht, wenn das Alken praktisch vollständig umgesetzt ist. Betrachtet man die während eines Versuchs umgesetzten Stoffmengen der Edukte (Abb. 5.6), so ist anfänglich ein stöchiometrisches Verhältnis von 1:1 zu beobachten, wie man es bei der Ozonierung von Alkenen auch

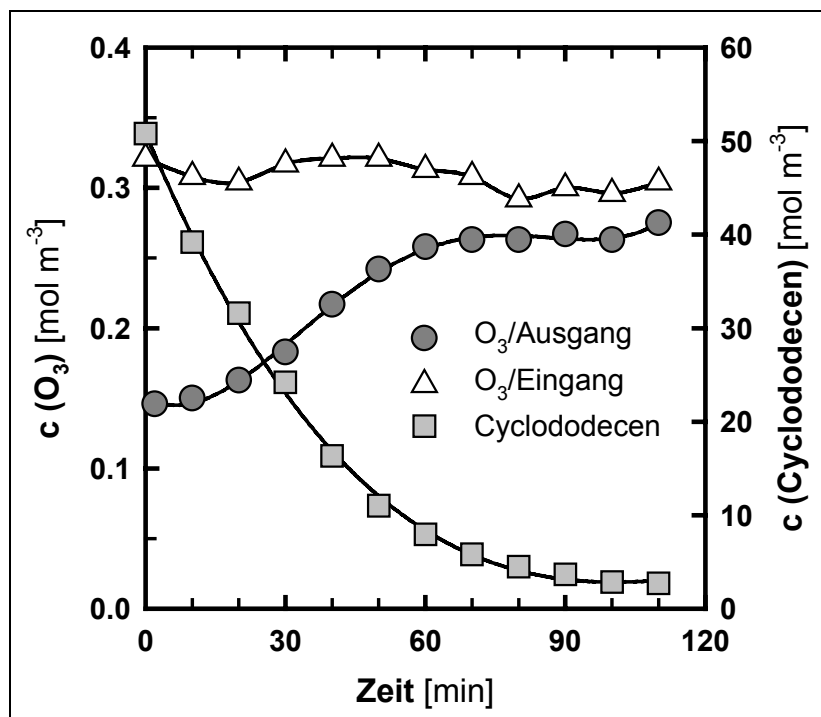


Abb. 5.5: Typischer Konzentrationsverlauf der Edukte am Beispiel der Ozonierung von Cyclododecen ($T = 5^\circ\text{C}$, $N = 50 \text{ min}^{-1}$).

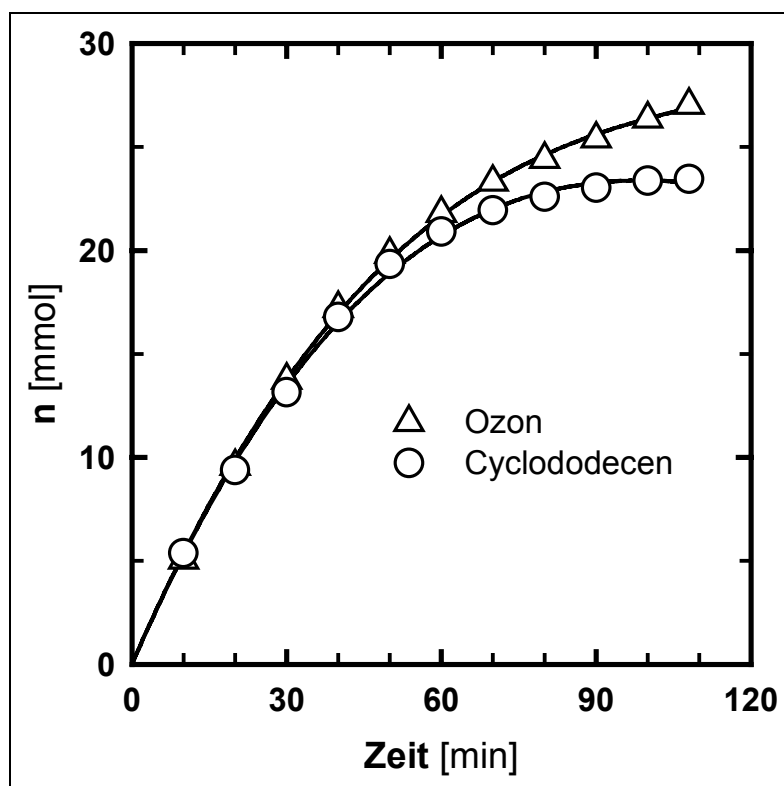


Abb. 5.6: Umgesetzten Stoffmengen n an Ozon und Alken am Beispiel einer Ozonierung von Cyclododecen ($T = 5^\circ\text{C}$, $N = 50 \text{ min}^{-1}$).

erwartet. Nach einiger Zeit, im gezeigten Beispiel nach 40 min, wenn etwa zwei Drittel des eingesetzten Alkens umgesetzt sind, nimmt die umgesetzte Ozonmenge stärker zu als die des Cyclododecens. Je geringer die zur Verfügung stehende Stoffmenge des Alkens ist, um so mehr fällt dies ins Gewicht. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß hier Konkurrenzreaktionen vorliegen, die dann bedeutend werden, wenn nicht mehr ausreichend Alken zur Reaktion zur Verfügung steht. Um dies zu klären, wurde der Selbstzerfall des Ozons in der Gasphase und die Reaktion mit Ethanol in beiden Phasen untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.7 dargestellt:

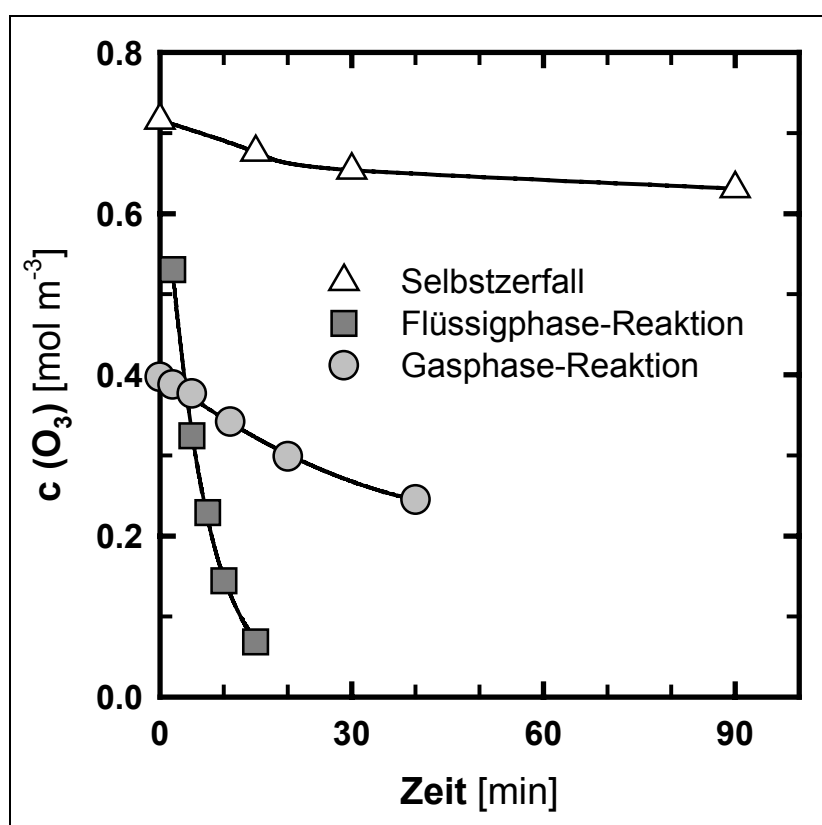


Abb. 5.7: Ozon-Zerfall und Reaktion mit Ethanol, die zum Verbrauch von Ozon führen.

Der Ozon-Selbstzerfall, der in Batch-Reaktionen bei $N = 150 \text{ min}^{-1}$ verfolgt wurde, führte zu einem Ozonverlust von 12 % der anfangs vorhandenen Stoffmenge nach etwa 90 min Reaktionszeit. Da bei dem gewöhnlich eingestellten Volumenstrom von $\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ die mittlere Verweilzeit der Gasphase im Reaktor während der Ozonierung der Alkene nur etwa $\tau \cong 0,5 \text{ min}$ betrug, sollte der Selbstzerfall des Ozons vernachlässigbar sein.

Einen größeren Einfluß hat die Reaktion des Ozons mit Ethanol in der Gasphase. Sie führt zu einer deutlicheren Abnahme der Ozonkonzentration in kürzerer Zeit als beim Selbstzerfall. Allerdings muß auch hier die im Vergleich recht kurze mittlere Verweilzeit betrachtet werden. Die Reaktion wurde nach einer Kinetik zweiter Ordnung ausgewertet (vgl. Kap. 3.3). Eine entsprechende Auftragung der Meßwerte ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die so ermittelte Geschwindigkeitskonstante beträgt $k_2 = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Reaktion wurde bei der Auswertung der Ozonierung der Alkene dadurch berücksichtigt, daß der durch sie verursachte Ozonverbrauch berechnet und dann die Absorptionsgeschwindigkeit des Ozons R_{Aa} entsprechend korrigiert wurde. Den größten Einfluß auf den Ozonverlust findet man allerdings bei der Betrachtung der Flüssigphasereaktion. Natürlich findet auch hier eine Gasphasereaktion mit Ethanol statt. Die Konzentration an Ethanol, die in der Flüssigphase vorliegt, ist allerdings im Vergleich zur Gasphasekonzentration deutlich höher, so daß hier der größte Anteil an Reaktion mit Ozon zu finden ist. Dies spiegelt auch die Tatsache wieder, daß der Ozonverbrauch dann stärker steigt, wenn wenig Alken zur Verfügung steht, also die Konkurrenzreaktion in der Flüssigphase an Gewicht gewinnen kann, während die Gasphasereaktion ja stets ablaufen wird, unabhängig von der Alkenkonzentration in der Flüssigphase. Bei der Reaktion mit Ethanol in der Flüssigphase finden sich Beschleunigungsfaktoren im Bereich von $E = 3$ bis 8 , die Ozonabsorption findet also schon im Bereich der schnellen Reaktion statt.

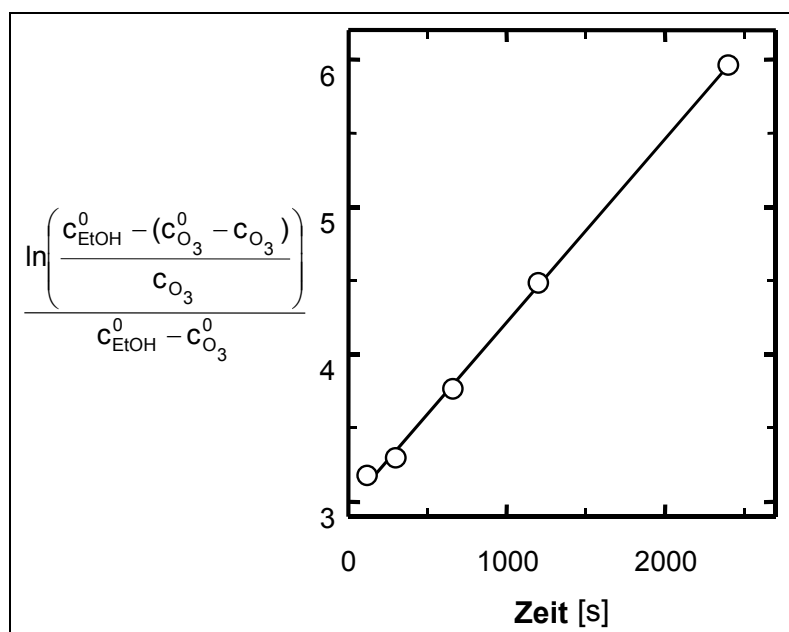


Abb. 5.8: Auswertung der Gasphasereaktion von Ozon mit Ethanol nach einer Kinetik zweiter Ordnung.

Die Ozonierungen von Cycloocten und Cyclododecen sind sehr schnelle Reaktionen. Die Reaktion des Cyclooctens führt bei vergleichbaren Startkonzentrationen jeweils schneller zum vollständigen Umsatz des Alkens als die des Cyclododecens. Außerdem erfolgt die Umsetzung um so schneller, je höher die Ozonkonzentration am Reaktoreingang ist, da sich damit auch die Triebkraft für den Stofftransport erhöht. Bei der Ozonierung von Cycloocten wurde die Reaktoreingangskonzentration des Ozons zwischen ca. 0,1 und 0,63 mol m⁻³ variiert, bei der Ozonierung von Cyclododecen zwischen 0,2 und 0,5 mol m⁻³. Bei der Auftragung des Produktes aus der volumenbezogenen Stoffübergangszahl $k_L a'$ und dem Beschleunigungsfaktor E (Abb. 5.9 und 5.10) fällt auf, daß dieses unabhängig von der Rührerdrehzahl ist. Das ist beim Cyclododecen deutlicher zu sehen, während beim Cycloocten die Streuung größer ist, weil bei der Berechnung von $k_L a' E$ die Streuung von $K_L a'$ noch verstärkt wird. Da die spezifische Phasengrenzfläche wegen der ebenen Grenzfläche konstant ist ($a' = 15,7 \text{ m}^{-1}$), ist also auch das Produkt $k_L E$ nicht abhängig von der Hydrodynamik (Rührerdrehzahl), was auf Absorption begleitet mit schneller chemischer Reaktion

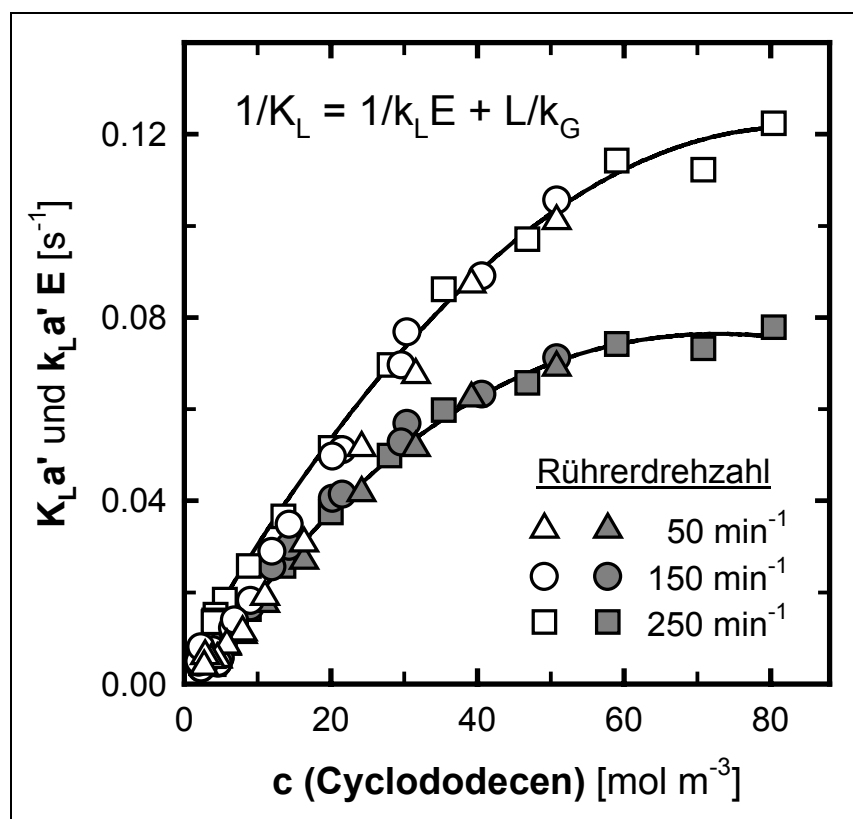


Abb. 5.9: Volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangszahl $K_L a'$ (graue Symbole) und volumenbezogene Stoffübergangszahl $k_L a' E$ (offene Symbole) bei der Ozonierung von Cyclododecen.

schließen läßt. Die Beschleunigungsfaktoren nahmen teilweise sehr hohe Werte an. So betrugen sie bei der Ozonierung von Cycloocten bis zu $E = 325$ bei einer Cyclooctenkonzentration von ca. 45 mol m^{-3} und einer Rührerdrehzahl von 50 min^{-1} . Bei dieser Rührerdrehzahl ist der Stoffübergangskoeffizient k_L am kleinsten. Der Anteil des Gasphasewiderstandes am Gesamtstofftransportwiderstand erreichte beim Cyclododecen bis zu 37 % und beim Cycloocten bis zu 53 %. Diese hohen Anteile sind erklärbar durch die recht hohe Ozonlöslichkeit einerseits und die sehr hohen Beschleunigungsfaktoren andererseits. In den Abb. 5.9 und 5.10 ist der gasseitige Anteil aus dem jeweiligen Verhältnis zwischen $k_L a' E$ und $K_L a'$ zu ersehen. Bei konstanter spezifischer Phasengrenzfläche a' gilt: Je größer $k_L a' E$ im Verhältnis zu $K_L a'$ wird, umso kleiner wird der flüssigseitige Stofftransportwiderstand $1/k_L E$ im Verhältnis zum Gesamtwiderstand $1/K_L$, und um so größer wird der gasseitige Anteil. Dies zeigt sich in Abb. 5.10 besonders deutlich.

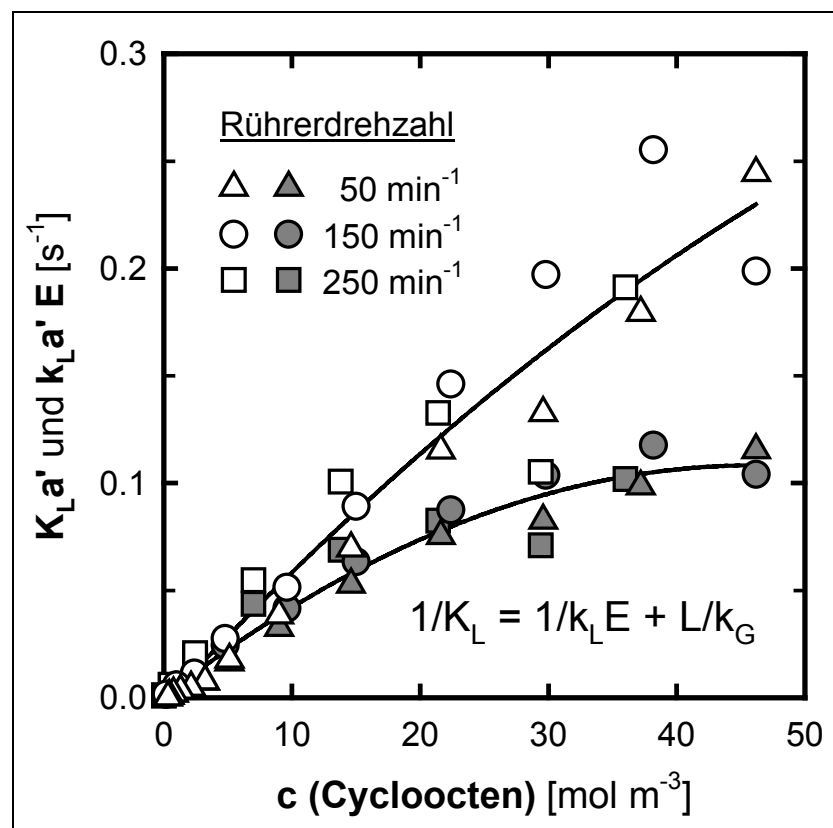


Abb. 5.10: Volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangszahl $K_L a'$ (graue Symbole) und volumenbezogene Stoffübergangszahl $k_L a' E$ (offene Symbole) bei der Ozonierung von Cycloocten.

Außer den Experimenten mit ebener Phasengrenzfläche wurde mit Cyclododecen eine Reaktion mit einer Rührerdrehzahl von $N = 600 \text{ min}^{-1}$ durchgeführt. Hier werden viele Blasen eingerührt, so daß die Erhöhung der Phasengrenzfläche zu einer Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit führen sollte. Eine deutliche Veränderung im Vergleich zu den in Abb. 5.9 dargestellten Daten für eine ebene Grenzfläche erfolgt jedoch nicht. Als Grund wird angenommen, daß die eingerührten Blasen schnell an Ozon verarmen, wodurch sich in ihnen die Triebkraft für den Stofftransport rasch verringert. Dies zeigt auch folgende Rechnung, die die Verarmung an Ozon am Beispiel einer Einzelblase betrachtet:

- Annahmen: 1. $Ha = 4 \rightarrow$ schnelle Reaktion, also $Ha = E = 4$.
 2. Der gasseitige Transportwiderstand ist vernachlässigbar ($c_{L,i} \approx c_L^*$).
 3. Die Reaktion findet nur im Film statt, d.h. $c_L = 0$.
 4. Der Blasendurchmesser beträgt konstant $d_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Nach Gl. 2.13 gilt dann für den Stofffluß bei chemisch beschleunigter Absorption:

$$j_L(\text{chem.}) = c_L^* \cdot k_L E \quad (5.5)$$

Bei einer Einzelblase der Oberfläche A_B beträgt der Stoffstrom aus der Blase:

$$R(\text{chem.}) = c_L^* \cdot k_L E \cdot A_B \quad (5.6)$$

Bezieht man den Stoffstrom aus der Blase auf das Blasenvolumen (V_B), so ergibt sich die Konzentrationsänderung der Gasphasekonzentration mit der Zeit t :

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = -c_L^* \cdot k_L E \cdot \frac{A_B}{V_B} \quad (5.7)$$

Die Sättigungskonzentration c_L^* ist bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes proportional zur Ozonkonzentration in der Blase (Gasphase G):

$$c_L^* = c_G \cdot L \quad L : \text{Ostwaldkoeffizient} \quad (5.8)$$

Für eine kugelförmige Blase gilt dann:

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = -c_G \cdot L \cdot k_L E \cdot \frac{6}{d_B} \quad (5.9)$$

Durch Integration folgt:

$$\ln \frac{c_{G(t)}}{c_{G(0)}} = -L \cdot k_L E \cdot \frac{6}{d_B} \cdot t \quad (5.10)$$

Nach Einsetzen von $L = 1,6$, $k_L = 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, $E = 4$ und $d_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ in Gl. 5.10 und Auflösen nach $c_{G(t)}$ folgt schließlich:

$$c_{G(t)} = c_{G(0)} \cdot e^{-1,92 [\text{s}^{-1}] t} \quad (5.11)$$

Betrachtet man die relative Abreicherung der Ozonmenge, so ergibt sich der in Abb. 5.11 gezeigte zeitliche Verlauf. Dabei sind nach 0,36 s noch 50 % der Startkonzentration vorhanden, nach 1,56 s noch 5 % und nach 2,40 s nur noch 1 %.

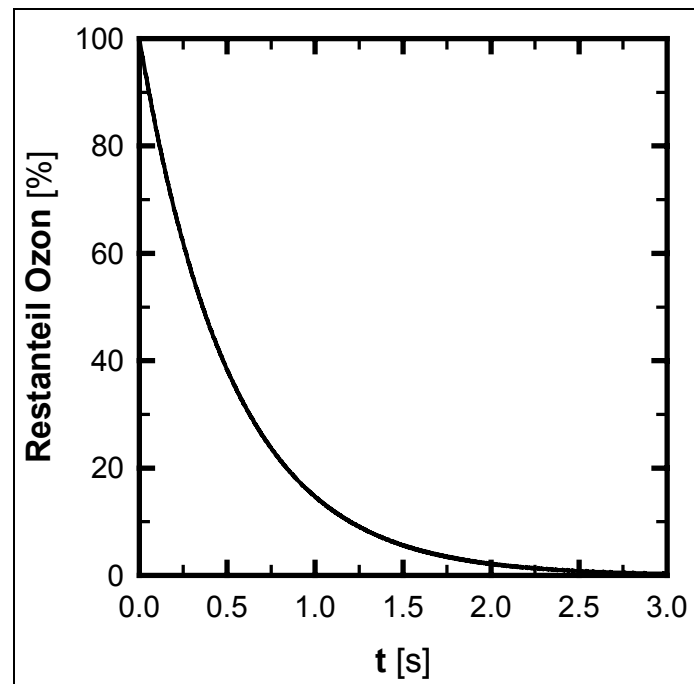


Abb. 5.11: Ozonabreicherung in einer Einzelblase nach Gl. 5.11.

Da die hier eingesetzten Randbedingungen bezüglich k_L konservative Werte sind, wird die Abreicherung der Gasphase an Ozon eher noch schneller verlaufen, als an dem Beispiel gezeigt. Diese Abreicherung hat aber auch Einfluß auf eine mögliche Verwendung der Ozonierung als chemische Methode zur Bestimmung von Stoffübergangsparametern. So lassen sich in den unterschiedlichen in Kap. 2.2.2 beschriebenen Absorptionsbereichen die Stoffübergangszahl $k_L a$ bzw. die spezifische Phasengrenzfläche a in verschiedenen Reaktoren mittels geeigneter chemischer Reaktionen ermitteln (Sharma und Danckwerts 1970). Im Bereich der schnellen Reaktion, der bei den untersuchten Ozonierungen vorlag, bestimmt die spezifische Phasengrenzfläche die Absorptionsgeschwindigkeit. Zu ihrer Berechnung ist die Kenntnis der Triebkraft des Stoffübergangs erforderlich. Geht aber in kurzer Zeit das Ozon fast vollständig in die Flüssigphase über, so ändert sich im Reaktor ortsabhängig die

Gasphasekonzentration und damit auch die Triebkraft. Folglich läßt sich die spezifische Phasengrenzfläche nur mit großer Ungenauigkeit bestimmen. Verlangsamt man die Absorptionsgeschwindigkeit durch eine Verringerung der Hatta-Zahl, z.B. bei Einsatz einer geringeren Alkenkonzentration, so findet neben der Ozonierung des Alkens auch die Reaktion mit Ethanol in deutlichem Maße statt, ebenfalls im Absorptionsbereich mit schneller Reaktion. Für eine Anwendung auf diesem Gebiet sind die untersuchten Ozonierungen also nicht geeignet.

6 Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen zum ersten Schritt der Glyoxylsäuresynthese aus Maleinsäuredimethylester (abgekürzt: MDE) zusammengefaßt (vgl. Abb. 2.4). Die Ozonierung wird bei Temperaturen um 0°C durchgeführt. Ein Grund hierfür ist die Selektivität der stark exothermen Reaktion, andererseits wird damit Rücksicht auf den Explosionsbereich des Systems Methanol/Sauerstoff genommen.

Der erste Teil des Kapitels beschreibt die Untersuchungen zur Kinetik der Reaktion. Daran schließen sich Messungen mit ebener Phasengrenzfläche in der Rührzelle an. Wie schon bei der Ozonierung der Cycloalkene wird zunächst der physikalische Stofftransport ohne Reaktion beschrieben (vgl. Kap. 3.2), und dann werden zur Ermittlung von Beschleunigungsfaktoren und Gasphasewiderständen die Ergebnisse der Ozonierungen dargestellt (vgl. Kap. 3.3). Es wird ebenfalls die Reaktion mit dem Lösungsmittel Methanol untersucht.

6.1 Untersuchung der Kinetik

Der Bestimmung der Kinetik der Ozonierung von Maleinsäuredimethylester gingen Versuche voraus, um den kinetisch kontrollierten Absorptionsbereich zu ermitteln. In diesem ist die Flüssigphasekonzentration des Ozons bekannt, die zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante benötigt wird. Hierzu wurden Versuche mit verschiedenen Alken- und Ozonkonzentrationen, unterschiedlicher Lösungsmittelmenge und stark variiertes Rührerdrehzahl vorgenommen, bis eine Intensivierung des physikalischen Stofftransports keinen Einfluß mehr auf die Reaktion hatte. Die Auswertung erfolgte bezüglich der Ozonkonzentration wie üblich UV-spektroskopisch, die Analyse der Flüssigphase erfolgte gaschromatographisch nach Probenahme zu unterschiedlichen Reaktionszeiten. Es hat sich im Rührreaktor ein Flüssigkeitsvolumen von $V_L = 250 \text{ ml}$ bei einer Rührerdrehzahl von 850 min^{-1} als geeignet herausgestellt, um im kinetischen Absorptionsbereich messen zu können.

Bei den Temperaturen $T = 264,2, 268,2$ und $273,2 \text{ K}$ und einer MDE-Startkonzentration von 50 mol m^{-3} wurden dann unter Variation der Gasphasekonzentration von Ozon die Ordnungen der beiden Reaktanden sowie die Geschwindigkeitskonstante

und deren Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Auswertung erfolgte über die GC-Analytik von MDE. Die Bestimmung der Konzentration von GMHA wurde parallel durchgeführt, die Ergebnisse sind jedoch etwas fehlerbehaftet, da GMHA als Standard nicht in reiner, sondern in technischer Form vorlag. Die Ozonkonzentration blieb im Reaktionsverlauf nahezu konstant, für die Auswertung der Versuche wurde als Ozonkonzentration in der Gasphase der Mittelwert über den Zeitbereich verwendet, über den auch die Flüssigphase ausgewertet wurde. Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abb. 6.1 dargestellt. Hier ist zu erkennen, daß MDE vollständig in GMHA umgewandelt wird. Die Selektivität ist sehr groß (nahe 1). Der Ozonverbrauch steigt jedoch weiter, wenn die eingesetzte Stoffmenge an MDE fast verbraucht ist. Es ist also anzunehmen, daß Methanol im gewählten Temperaturbereich nicht inert gegenüber Ozon ist, was sich aber erst bei niedriger Alkenkonzentration bemerkbar macht, wie das auch schon beim Ethanol der Fall war.

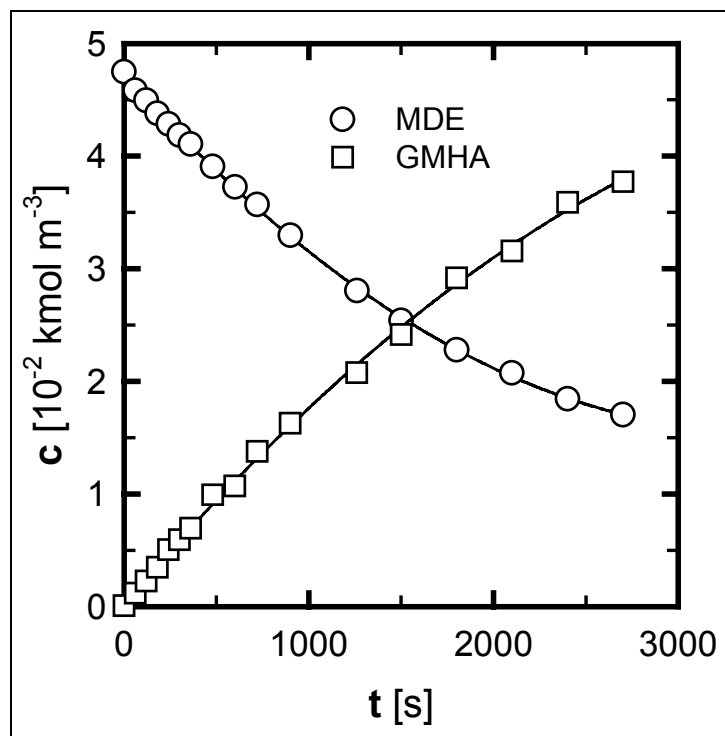


Abb. 6.1: Konzentrationsverlauf von Edukt und Produkt bei einer kinetischen Messung ($T = 264,2 \text{ K}$, $c(\text{O}_3)^* = 0,574 \cdot 10^{-3} \text{ kmol m}^{-3}$).

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird allgemein folgende Gleichung angenommen:

$$r = -\frac{dc_{\text{MDE}}}{dt} = k_{m+n} c_{\text{O}_3}^m \cdot c_{\text{MDE}}^n \quad (6.1)$$

Die Ordnung bezüglich MDE wird durch Auswertung der einzelnen Versuche bestimmt. Dafür wird versuchsweise die Annahme gemacht, daß die Kinetik von Ozonierungen in der Regel erster Ordnung bezüglich des Alkens ($n = 1$) ist (Bailey 1978). Bleibt die Ozonkonzentration während einer Reaktion annähernd konstant, so gilt nach Integration:

$$\ln\left(\frac{c_{\text{MDE}}}{c_{\text{MDE}}^0}\right) = -c_{\text{O}_3}^m \cdot k \cdot t \quad \text{bzw.} \quad \ln(c_{\text{MDE}}) = -c_{\text{O}_3}^m \cdot k \cdot t + \ln(c_{\text{MDE}}^0) \quad (6.2)$$

Da der Meßwert zur Reaktionszeit $t = 0$ mit dem gleichen Fehler behaftet ist wie die übrigen Meßwerte, wird c_{MDE}^0 bei der Auswertung nach Gl. 6.2 nicht vorgegeben. Somit ergibt sich bei erster Ordnung in MDE eine Gerade mit der Steigung $-c_{\text{O}_3}^m \cdot k$.

Die auf diese Weise ausgewerteten experimentellen Daten sind in den Abbildungen 6.2 bis 6.4 dargestellt. Zu erkennen ist neben dem Verlauf jeder einzelnen Reaktion auch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Ozonkonzentration. Es zeigt sich, daß der Konzentrationsverlauf mit einer Kinetik erster Ordnung bezüglich MDE ausreichend beschreibbar ist. Eine entsprechende Auswertung und Auftragung für die Ordnung $n = 0,5$ brachte über die Mehrzahl der Messungen keine bessere Anpassung der experimentellen Daten, so daß in Übereinstimmung mit der Literatur die Ordnung $n = 1$ bestätigt wird.

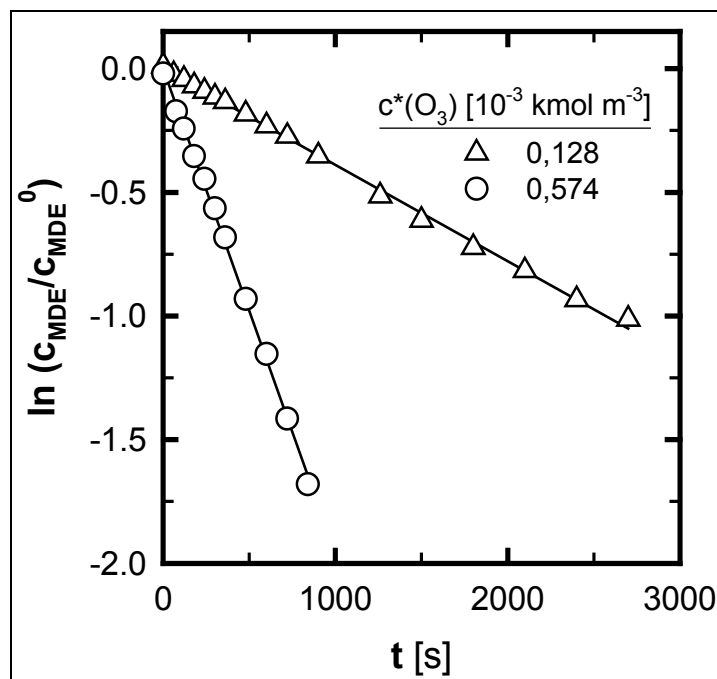


Abb. 6.2: Kinetik der Ozonierung von MDE bei $T = 264,2$ K.

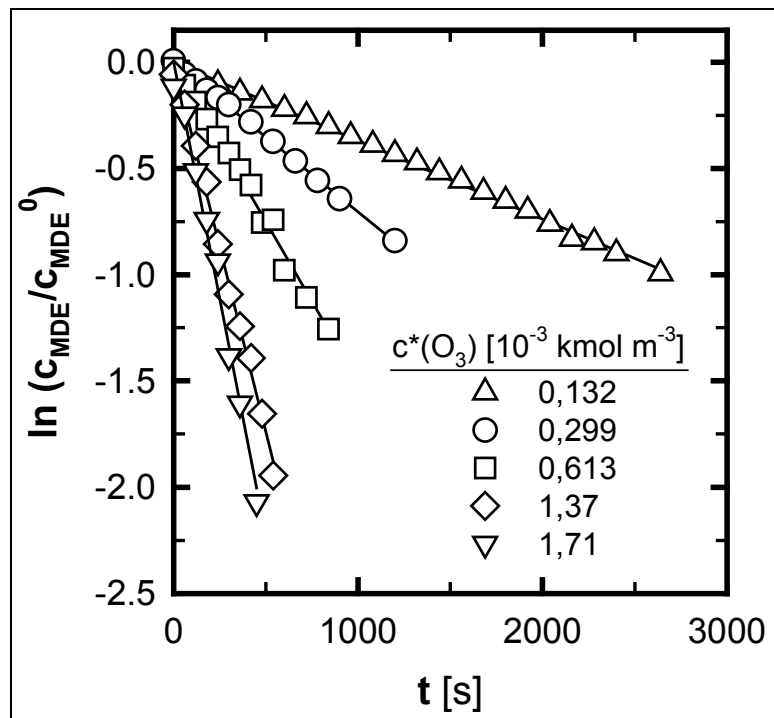


Abb. 6.3: Kinetik der Ozonierung von MDE bei $T = 268,2$ K.

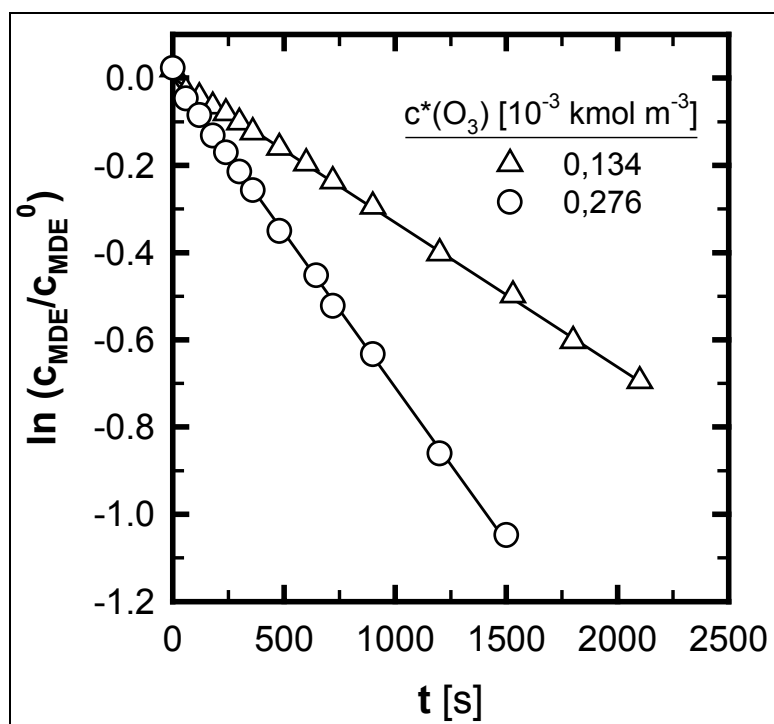


Abb. 6.4: Kinetik der Ozonierung von MDE bei $T = 273,2$ K.

Zur Ermittlung der Ordnung in Ozon wurden die Start-Reaktionsgeschwindigkeiten von MDE auf die jeweilige Ozonkonzentration bezogen. Setzt man die Ordnung $n = 1$ voraus, so gilt für die Konzentration an MDE:

$$c_{\text{MDE}} = c_{\text{MDE}}^0 \cdot e^{-c(\text{O}_3)^* \cdot m \cdot k \cdot t} \quad (6.3)$$

Die Ableitung nach der Zeit ergibt:

$$\frac{dc_{\text{MDE}}}{dt} = c_{\text{MDE}}^0 \cdot (-c_{\text{O}_3}^m \cdot k) \cdot e^{-c(\text{O}_3)^* \cdot m \cdot k \cdot t} \quad (6.4)$$

Um die Start-Reaktionsgeschwindigkeit von MDE zu erhalten, wird $t = 0$ gesetzt:

$$\left(\frac{dc_{\text{MDE}}}{dt}\right)_{t=0} = c_{\text{MDE}}^0 \cdot (-c_{\text{O}_3}^m \cdot k) \quad (6.5)$$

Da c_{MDE}^0 nicht bei allen Versuchen genau gleich war, wird die Start-Reaktionsgeschwindigkeit noch auf den jeweiligen Wert von c_{MDE}^0 bezogen. Damit folgt schließlich:

$$\left(\frac{dc_{\text{MDE}}}{dt}\right)_{t=0} / c_{\text{MDE}}^0 = -c_{\text{O}_3}^m \cdot k \quad (6.6)$$

Die rechte Seite von Gl. 6.6 ist aber die schon ermittelte Steigung nach Gl. 6.2. Trägt man die linke Seite von Gl. 6.6 gegen $c(\text{O}_3)^*$ auf, dann ergibt eine potentielle Regressionsrechnung die Ordnung in Ozon.

Tab. 6.1: Experimentell ermittelte Ordnung in Ozon (m).

Temperatur [K]	m
264,2	1,08
268,2	0,99
273,2	1,05

Die in Tab. 6.1 angegebenen Werte bestätigen die erwartete Ordnung $m = 1$. In Abb. 6.5 sind die Daten entsprechend nach den untersuchten Temperaturen getrennt dargestellt.

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen. Die kinetische Konstante für eine Temperatur wurde als Mittelwert der Quotienten aus der Steigung nach Gl. 6.2 und der jeweils ermittelten Ozonkonzentration $c(\text{O}_3)^*$ berechnet. Allerdings ist zur Berechnung von $c(\text{O}_3)^*$ die Löslichkeit nur grob abgeschätzt worden (vgl. Kap. 4.1). Da keine Löslichkeits-Konstante für Ozon vorhanden ist, wird die kinetische Konstante k_2 nur in Verbindung mit der Löslichkeit an-

gegeben: $L \cdot k_2$. Die erhaltenen Werte sind in Abb. 6.6 dargestellt und in Tab. 6.2 aufgeführt. Hier sinkt $L \cdot k_2$ mit steigender Temperatur. Dies kann nur durch eine sinkende Löslichkeit bei steigender Temperatur begründet werden: Ein größerer Ostwald-Koeffizient bedeutet eine höhere Löslichkeit, wodurch die Temperaturabhängigkeit von k_2 eine andere Tendenz zeigen könnte.

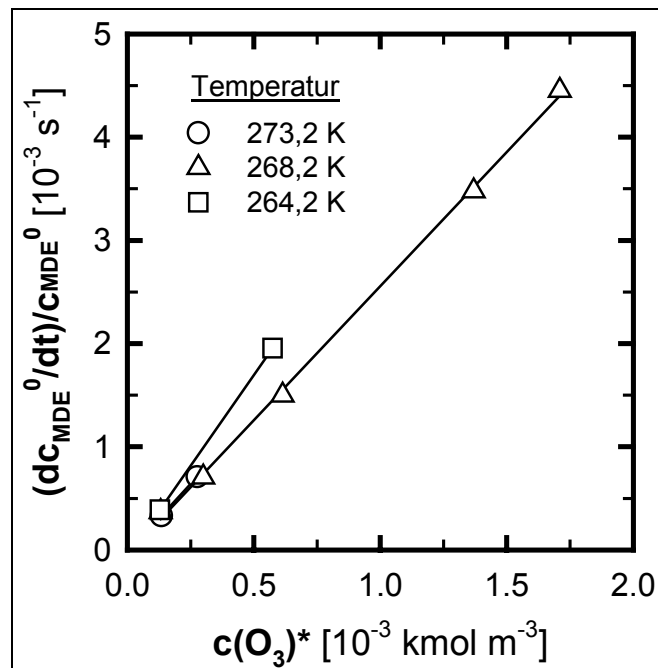


Abb. 6.5: Abhängigkeit der Start-Reaktionsgeschwindigkeit der Ozonierung von MDE von der Ozonkonzentration.

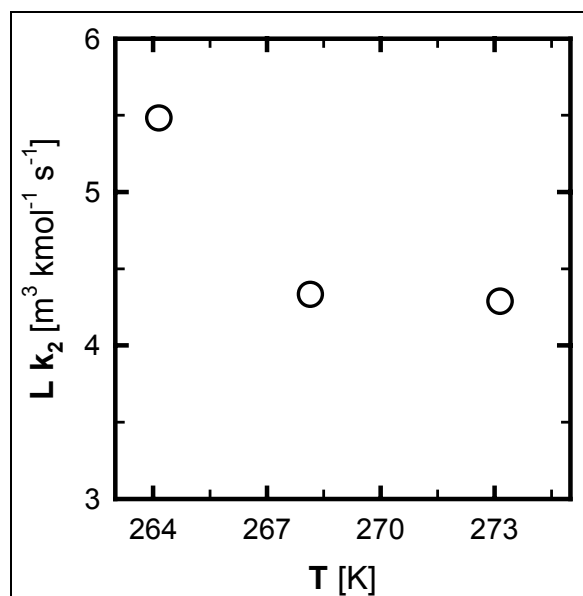


Abb. 6.6: Temperaturabhängigkeit der kinetischen Konstante bei der Ozonierung von MDE.

Tab. 6.2: Kinetische Konstante zweiter Ordnung für die Ozonierung von MDE.

Temperatur [K]	$L \cdot k_2$ [$\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
264,2	5,48
268,2	4,33
273,2	4,29

6.2 Flüssigkeits- und gasseitige Stoffübergangskoeffizienten

Um die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol bezüglich der Stofftransport-Eigenschaften auswerten zu können, müssen die Stoffübergangskoeffizienten k_L und k_G bestimmt werden.

Die flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten für Ozon wurden aus den Desorptionsmessungen für Sauerstoff ermittelt (vgl. Kap. 3.2). Dazu wurden zunächst sowohl Desorptions- als auch Absorptionsmessungen mit Sauerstoff durchgeführt, wobei wie beim Ethanol die Optode als Sauerstoff-Sensor verwendet wurde. Die Rührerdrehzahl wurde von $N = 50$ bis 150 min^{-1} variiert. Die gemessenen k_{La}' -Werte zeigen einen Anstieg mit der Rührerdrehzahl, und zwar etwas mehr als eine Verdopplung über den gemessenen Drehzahlbereich. Es ergaben sich aus den Desorptionsmessungen jedoch systematisch höhere k_{La}' -Werte als aus den Absorptionsmessungen.

Um zu entscheiden, welche Werte verlässlicher sind, werden die Meßergebnisse mit der Anpassung durch die dimensionslose Kennzahlgleichung, die bereits in Verbindung mit den Stoffübergangsmessungen für Ethanol erfolgte (vgl. Kap. 5.1), verglichen. Dabei stellt sich heraus, daß die Ergebnisse der Desorptionsmessungen annähernd mit den anhand der Anpassung berechneten Werten übereinstimmen, während die Werte aus den Absorptionsmessungen deutlich niedriger ausfallen. Dies ist in Abb. 6.7 in einer logarithmischen Auftragung dargestellt. Diese wurde gewählt, weil sich darin eine lineare Abhängigkeit der Stoffübergangszahl von der Rührerdrehzahl zeigen soll. Damit wird auch die Anwendbarkeit der Penetrationstheorie ($k_L \propto \sqrt{D}$) bestätigt. Nach dieser Auswertung wurden für die weiteren Ozonierungen nur die Werte aus den Desorptionsmessungen verwendet. Eine Begründung mag in der Funktionsweise der Optode liegen, die eventuell speziell bei niedrigen Tempera-

turen wie 268 K bei Absorptionsmessungen ein schlechteres Ansprechverhalten zeigt. Die mittels der Penetrationstheorie nach Gl. 3.6 umgerechneten $k_L a'$ -Werte für Ozon sind neben den Werten für Sauerstoff in Tab. 6.3 aufgeführt.

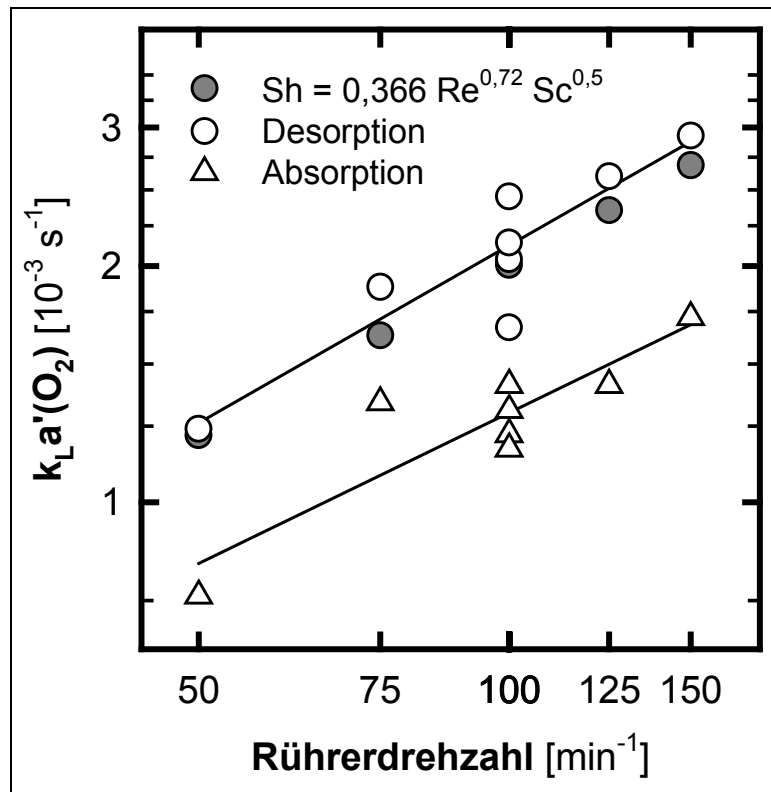


Abb. 6.7: Gemessene und berechnete $k_L a'$ -Werte des Systems Sauerstoff/Methanol in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl ($T = 268,2$ K).

Tab. 6.3: Flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten für Sauerstoff und Ozon in der Rührzelle in Methanol bei $T = 268,2$ K.

N [min ⁻¹]	$k_L a'(\text{O}_2)$ [10 ⁻³ s ⁻¹]	$k_L(\text{O}_2)$ [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]	$k_L a'(\text{O}_3)$ [10 ⁻³ s ⁻¹]	$k_L(\text{O}_3)$ [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]
50	1,24	0,79	1,16	0,74
75	1,88	1,20	1,75	1,12
100	2,07	1,32	1,94	1,23
125	2,60	1,65	2,42	1,54
150	2,93	1,87	2,74	1,74

Die Abschätzung des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_G für Ozon aus der Desorptionsgeschwindigkeit von Methanol im Sauerstoffstrom und Umrechnung auf

Ozon nach der Penetrationstheorie (Kap. 3.2, Gl. 3.13) zeigte im gewählten Drehzahlbereich ($N = 50$ bis 150 min^{-1}) keine deutliche Zunahme von k_G mit der Rührerdrehzahl. Daher wird für k_G der Mittelwert aller Messungen verwendet (Tab. 6.4, Abb. 6.8).

Tab. 6.4: Gasseitige Stoffübergangskoeffizienten k_G für Methanol und Ozon in der Rührzelle bei $T = 268,2 \text{ K}$.

$k_G (\text{MeOH}) [10^{-2} \text{ m s}^{-1}]$	$k_G (\text{O}_3) [10^{-2} \text{ m s}^{-1}]$
1,36	1,38
Standardabweichung: $2,0 \cdot 10^{-3}$	

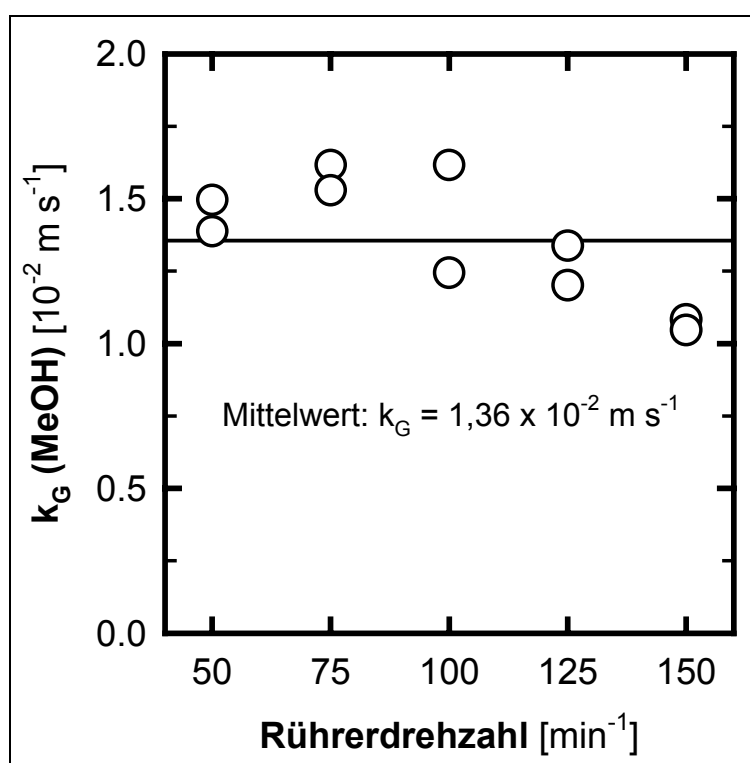


Abb. 6.8: Gemessene gasseitige Stoffübergangskoeffizienten k_G für das System Methanol/Sauerstoff bei $T = 268,2 \text{ K}$.

6.3 Stofftransportbeschleunigung bei ebener Phasengrenzfläche

Bevor die eigentliche Reaktion untersucht wird, muß noch auf die Explosionsgrenzen eingegangen werden. Um eine sichere Reaktionsführung zu gewährleisten, muß die Methanolkonzentration außerhalb der jeweiligen Explosionsgrenzen liegen. Da Methanol aus der Flüssigphase in die Gasphase ausgetragen wird, ist in diesem Fall die

untere Explosionsgrenze entscheidend. Im allgemeinen beziehen sich die Angaben von Explosionsgrenzen auf Luft. Da aber zur Ozonierung ein Sauerstoff-Gasstrom verwendet wird, müssen die Explosionsgrenzen in Sauerstoff bestimmt werden. Dazu findet sich bei Thiel-Böhm (1991) folgende Abschätzung:

$$x_{B,U}(O_2) = x_{B,U}(Luft) \quad (6.7)$$

$$x_{B,O}(O_2) = 0,55319 + 0,447 \cdot x_{B,O}(Luft) \quad (\text{unabhängig vom Brenngas}) \quad (6.8)$$

Dabei sind $x_{B,U}$ und $x_{B,O}$ die Molenbrüche des Brenngases an der unteren und oberen Explosionsgrenze. Die untere Explosionsgrenze ist also bezüglich Luft und Sauerstoff gleich. In Abb. 6.9 sind der Dampfdruck und die untere Explosionsgrenze von Methanol in Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

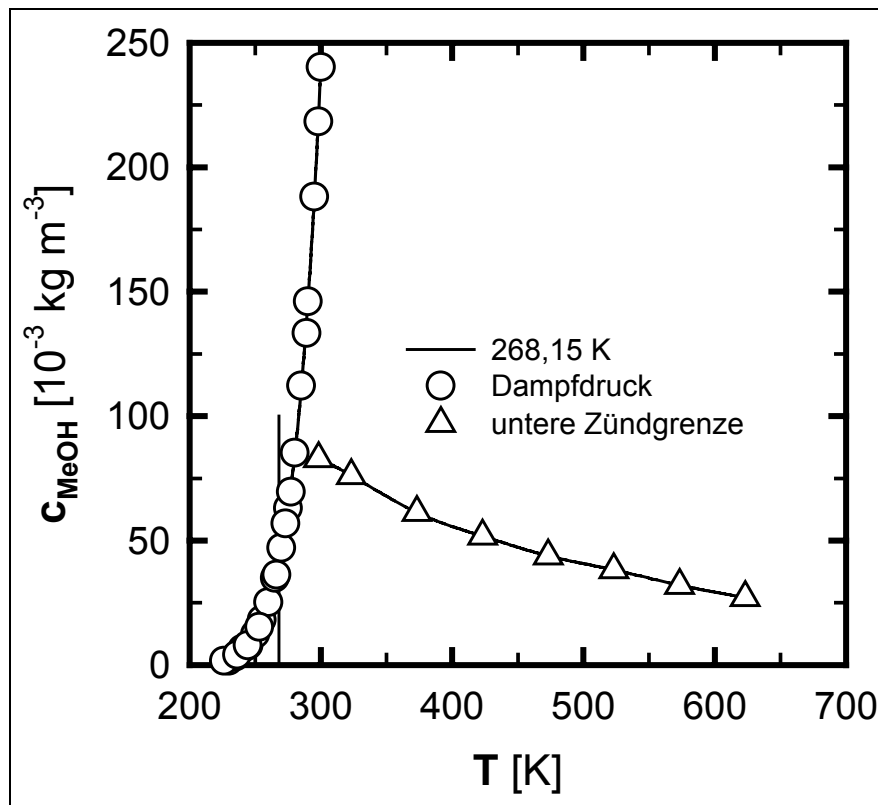


Abb. 6.9: Dampfdruck (Lide 1994; VDI 1977) und untere Zündgrenze (Christner 1974) von Methanol in einer O_2 -Atmosphäre.

Der Dampfdruck von Methanol liegt bis etwa 275 K unter der unteren Explosionsgrenze. Da die untere Explosionsgrenze mit sinkender Temperatur eher zu höheren Methanol-Konzentrationen verschoben liegt, ist bis zu dieser Temperatur ein sicherer Betrieb möglich. Steigt aber die Gastemperatur weiter an, so gerät man in den Ex-

plosionsbereich. Der Gasstrom sollte folglich hinter dem Reaktor so gekühlt werden, daß möglichst viel Methanol in einer Kühlfalle aufgefangen wird, bevor der Gasstrom sich im Katalysator und auch im Ozon-Meßgerät erwärmt.

Die Ozonierungen mit ebener Phasengrenzfläche wurden bei Rührerdrehzahlen zwischen 50 und 150 min^{-1} durchgeführt. Ein Beispiel für den Verlauf einer Ozonierung zeigt Abb. 6.10. Die Abreicherung der Gasphasekonzentration an Ozon zwischen dem Eingang und Ausgang des Reaktors beträgt selbst anfangs weniger als 10 % und nimmt im Verlaufe der Umsetzung weiter ab. Die geringe Abreicherung wird durch die relativ geringe Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Nach 90 min sind nur etwa 50 % MDE umgesetzt.

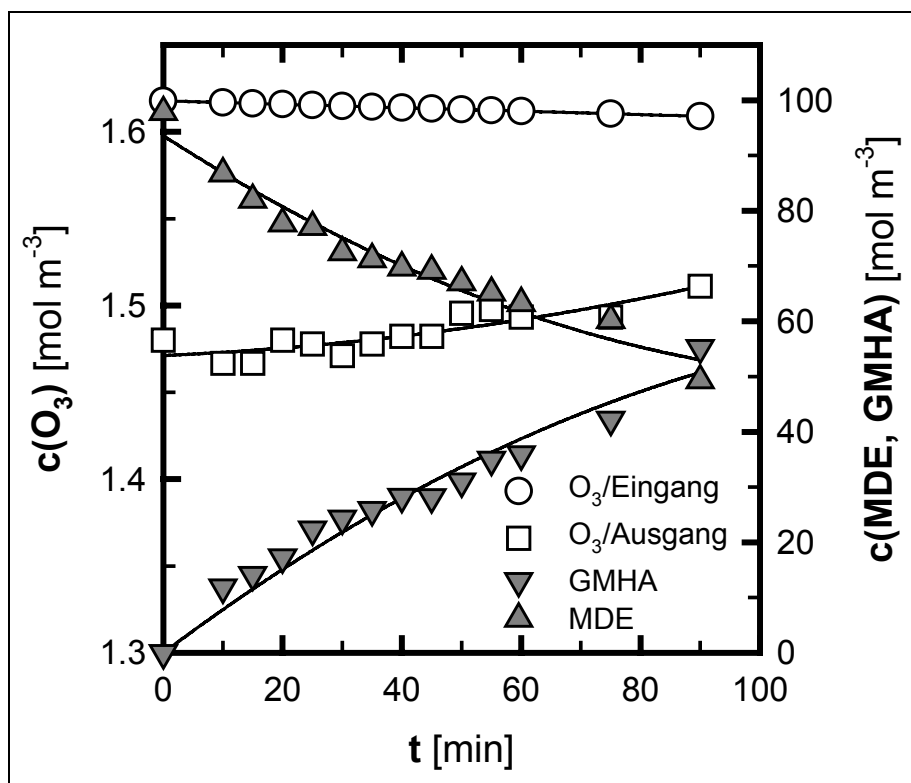


Abb. 6.10: Konzentrationsverlauf während einer Ozonierung von MDE zu GMHA bei einer Temperatur von -5°C und einer Rührerdrehzahl von 125 min^{-1} .

Zu erkennen ist in der Abbildung auch die im gleichen Maße entstehende Konzentration an GMHA. Die Reaktion läuft bei der niedrigen Temperatur sehr selektiv ab.

Die umgesetzten Stoffmengen der Edukte sowie die gebildete Stoffmenge an GMHA sind in den Abb. 6.11 und 6.13 am Beispiel der Rührerdrehzahlen 125 und 50 min^{-1} dargestellt. In den Abb. 6.12 und 6.14 sind die für diese Versuche errechneten Be-

beschleunigungsfaktoren (Gl. 2.21) und die gaseitigen Anteile am Stofftransportwiderstand (Gl. 2.22) aufgetragen. Wie bei den Reaktionen der Cycloalkene in Ethanol tritt auch bei der Ozonierung von MDE ein Ozonverlust ein, der besonders bei geringeren Alkenkonzentrationen durch eine Konkurrenzreaktion mit dem Methanol zu begründen ist. Da aber bei entsprechend größeren Konzentrationen der Ozonverlust gering zu sein scheint, sollte also bei kontinuierlicher Reaktionsführung bezüglich der Flüssigphase kein signifikanter Verlust an Ozon entstehen. Die Abbildungen zeigen im Rahmen der Meßungenauigkeit besonders bei $N = 125 \text{ min}^{-1}$ die schon in Abb. 6.10 anhand des Konzentrationsverlaufs erkennbare Selektivität der Reaktion.

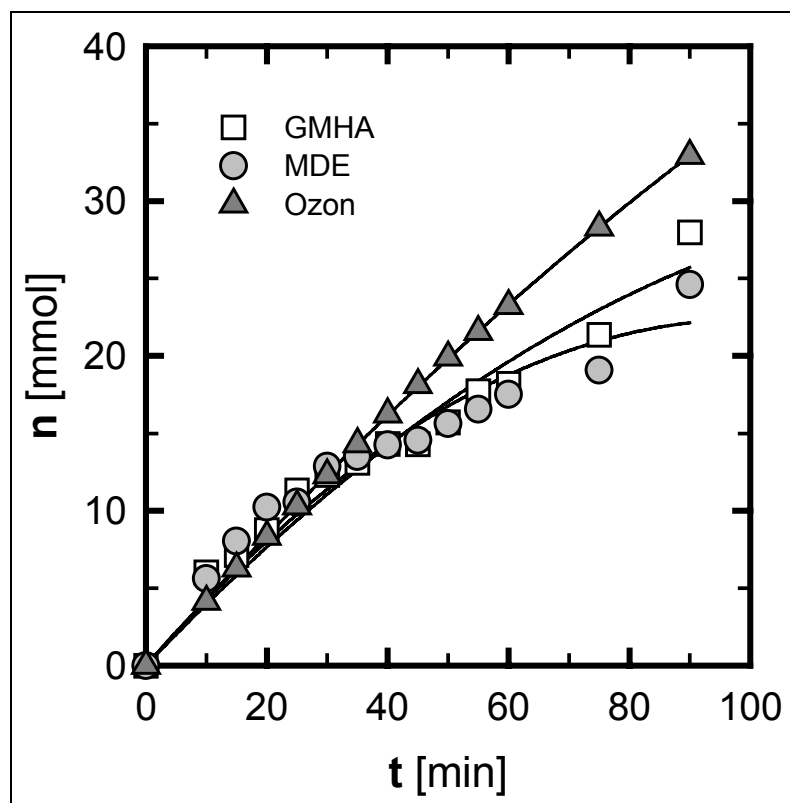


Abb. 6.11: Umgesetzte Eduktstoffmengen (O_3 , MDE) sowie entstandene Produktstoffmenge (GMHA) während einer Ozonierung bei $T = -5^\circ\text{C}$ und $N = 125 \text{ min}^{-1}$.

Die Beschleunigungsfaktoren liegen bei den untersuchten Drehzahlen bei Glättung der Werte zwischen $E = 1,2$ und 4. Die Ozonabsorption findet folglich kaum im chemisch beschleunigten Bereich statt, sondern eher im Diffusionsbereich, bei der die Ozonkonzentration im Kern der Flüssigphase gerade $c_L(\text{O}_3) \approx 0$ beträgt. Die Beschleunigungsfaktoren sinken leicht mit steigender Rührerdrehzahl.

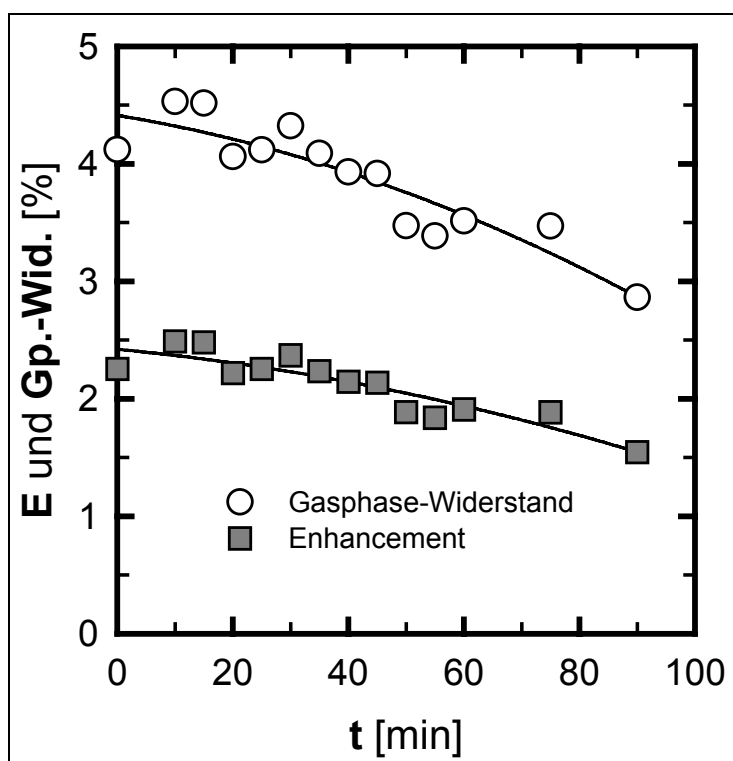


Abb. 6.12: Beschleunigungsfaktoren E und gaseitige Anteile am Stofftransportwiderstand während einer Ozonierung bei $T = -5^\circ\text{C}$ und $N = 125 \text{ min}^{-1}$.

Der Gasphaseanteil am Stofftransportwiderstand beträgt zwischen 2 und 5 %. Er könnte bei höheren Alkenkonzentrationen sicher noch darüber liegen. Vergleicht man aber mit der Ozonierung von den Cycloalkenen in Ethanol (Kap. 5.2), so sind dort bei geringeren Alkenkonzentrationen und vergleichbaren Rührerdrehzahlen schon deutlich höhere Gasphasewiderstände zu beobachten gewesen, die auch signifikant waren und bei einer Reaktorauslegung zu berücksichtigen wären. Das ist so bei der Ozonierung von MDE nicht festzustellen. Da die gewählte Temperatur bei der Ozonierung von MDE um 10°C unter der der Ozonierung der Cycloalkene liegt, ist bei einer Erhöhung der Temperatur mit einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch der Stofftransportbeschleunigung zu rechnen. Der Effekt dürfte aber noch deutlich kleiner sein als bei den Cycloalkenen.

Während der Ozonierung bei der Rührerdrehzahl $N = 50 \text{ min}^{-1}$ nimmt ab etwa 40 min Reaktionsdauer die gemessene Stoffmenge an umgesetztem MDE stärker zu als die des gebildeten GMHA (Abb. 6.13). Der Grund hierfür ist eine Peaküberlagerung bei der GC-Analyse von GMHA, die in einigen Fällen bei der Auswertung der Chromatogramme die Meßergebnisse verfälscht. Sie wird vermutlich durch das ebenfalls gebildete α -Methoxyhydroperoxid (vgl. Abb. 2.4) verursacht.

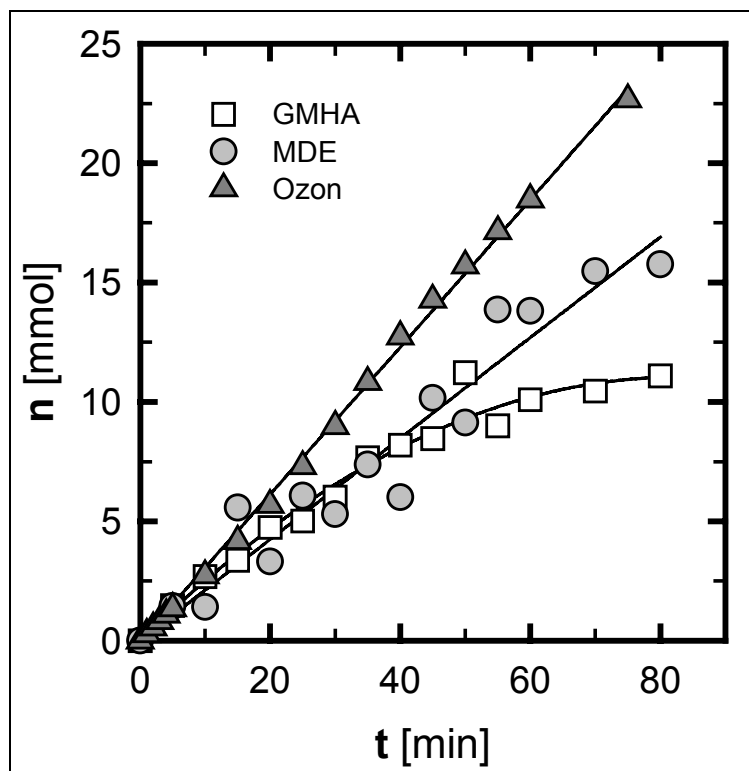


Abb. 6.13: Umgesetzte Eduktstoffmengen (O_3 , MDE) sowie entstandene Produktstoffmenge (GMHA) während einer Ozonierung bei $T = -5^\circ\text{C}$ und $N = 50 \text{ min}^{-1}$.

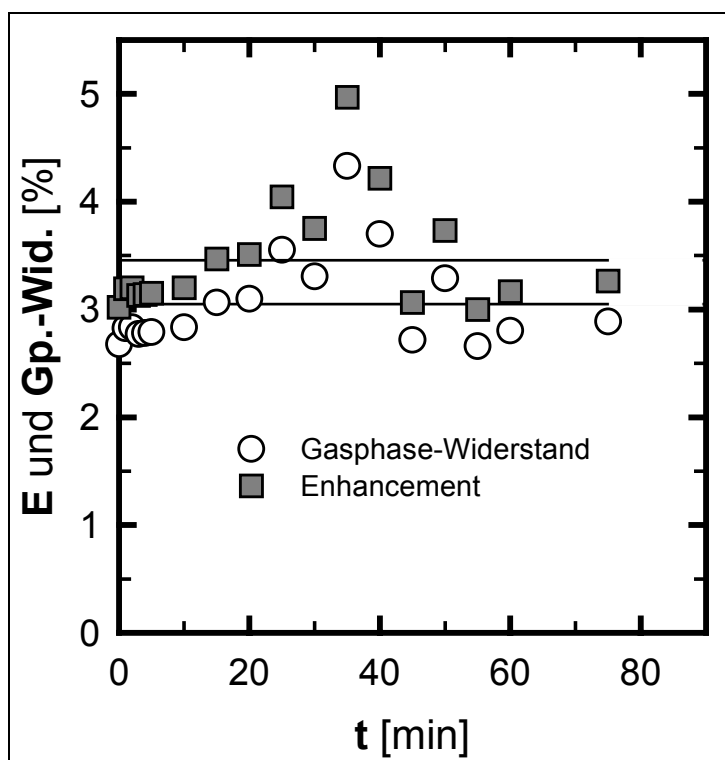


Abb. 6.14: Beschleunigungsfaktoren E und gasseitige Anteile am Stofftransportwiderstand während einer Ozonierung bei $T = -5^\circ\text{C}$ und $N = 50 \text{ min}^{-1}$.

Die für diesen Versuch errechneten Beschleunigungsfaktoren und gaseitigen Anteile am Stofftransportwiderstand (Abb. 6.14) zeigen Streuungen, die durch Schwankungen der Ozonkonzentration in der Gasphase entstehen. Diese werden durch Ungleichmäßigkeiten bei der Ozoneerzeugung im Generator verursacht. Da die Abreicherung des Ozons in der Gasphase zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors weniger als 10 % beträgt, machen sich hier geringe Änderungen der Konzentration besonders bemerkbar.

Daß Ethanol nicht inert gegenüber Ozon ist, zeigen auch die Abb. 6.15 und 6.16, in denen die Ergebnisse von Ozonabsorptionen mit reinem Lösungsmittel, das als Flüssigphase vorgelegt wurde, dargestellt sind. In Abb. 6.15 ist zu erkennen, daß eine signifikante Menge an Ozon ständig von der Flüssigphase absorbiert wird, kaum abhängig von der Rührerdrehzahl. Das nach einem solchen Versuch von einer Probe der Flüssigphase aufgenommenen H-NMR-Spektrum zeigte aber lediglich Methanol, und kein Ozonolyseprodukt wie Formaldehyd oder Ameisensäure. Möglich ist also neben einer Reaktion in der Gasphase auch ein einfacher Zerfall des Ozons in der Flüssigphase.

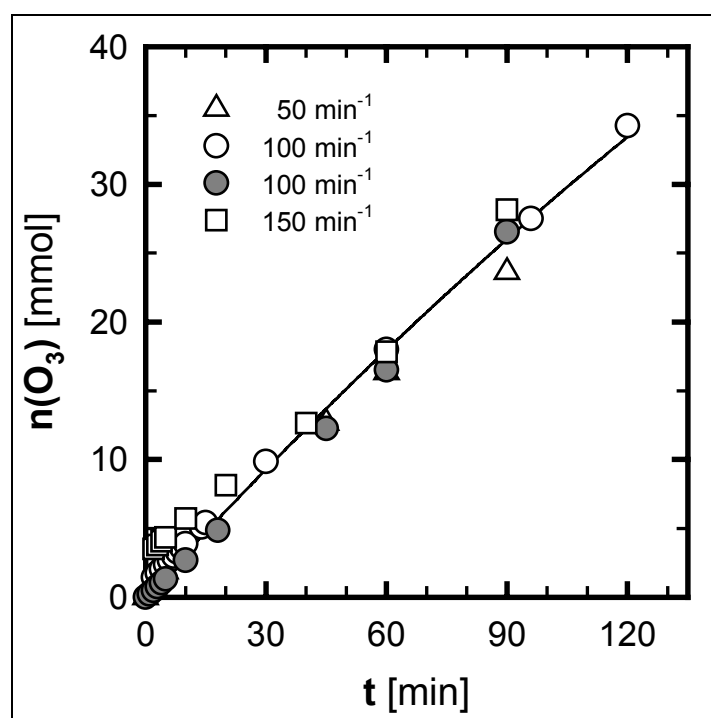


Abb. 6.15: Absorption von Ozon mit in der Flüssigphase vorgelegtem reinem Methanol bei -5°C.

Geht man davon aus, daß das Ozon vollständig im flüssigkeitsseitigen Grenzfilm abreagiert, so ergeben sich die in Abb. 6.16 dargestellten Beschleunigungsfaktoren. Läßt man die Startphase bei der Rührerdrehzahl $N = 50 \text{ min}^{-1}$ außer Betracht, so liegen diese zwischen $E = 1$ und 3. Dies bestätigt die Beobachtung, daß bei den Ozonierungen der Alkene ein Ozonverlust auftritt, sobald die Alkenkonzentration geringer wird. Für eine Reaktionsführung bedeutet dies, eine Alkenkonzentration einzustellen, die groß genug ist, um eine Konkurrenzreaktion oder gar Folgereaktion zu verhindern, aber auch gering genug, um eine zu große Peroxidkonzentration in der Flüssigphase zu vermeiden.

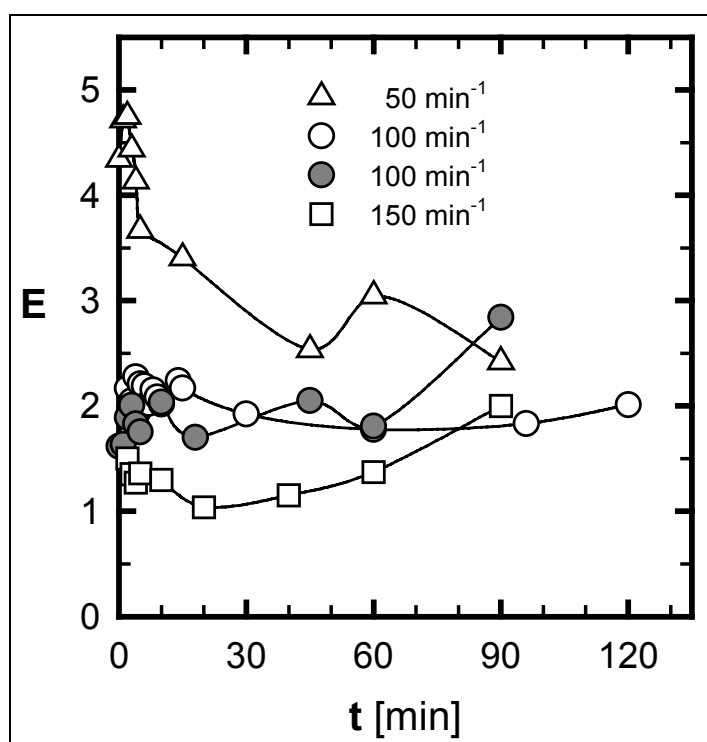


Abb. 6.16: Errechnete Beschleunigungsfaktoren E bei der Absorption von Ozon mit in der Flüssigphase vorgelegtem reinem Methanol bei -5°C .

7 Auslegung einer Blasensäule für die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester

Es soll versucht werden, für die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester (vgl. Kap. 6) eine Reaktorberechnung durchzuführen. Die Reaktion wird industriell in einer Abstromblasensäule durchgeführt. Hier werden in einer senkrecht stehenden zylindrischen Säule sowohl der Gas- als auch der Flüssigkeitsstrom am Kopf des Reaktors eingespeist. Durch die abwärts strömende Flüssigkeit werden die entstehenden Gasblasen entgegen ihrer Auftriebsrichtung ebenfalls abwärts gefördert. Es wird verglichen, ob eine Abstromblasensäule einer Aufstromblasensäule vorzuziehen ist. Bei dieser Bauweise wird von unten begast, die Gasblasen strömen in ihrer Auftriebsrichtung zum Kopf der Säule.

Für die Berechnung ist neben der Kenntnis der Kinetik auch die Abschätzung der Stofftransportparameter und der Reaktionswärme sowie die Wahl eines geeigneten Reaktormodells von Bedeutung. Die benötigten Parameter werden getrennt für Aufstrom- und Abstrombetrieb ermittelt und der sich jeweils ergebende Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktorlänge bestimmt. Der Reaktordurchmesser wird dabei nicht variiert, sondern aus der benötigten Gaseinspeisung berechnet und für beide Betriebsarten vorgegeben. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß die Reaktoren somit direkter vergleichbar sind als bei unterschiedlichem Durchmesser. Als Betriebstemperatur wird $T = -5^{\circ}\text{C}$ (268,15 K) gewählt, in Anlehnung an die entsprechende Patentschrift (Sajtos *et al.* 1986), in der als bevorzugter Temperaturbereich -10 bis $+5^{\circ}\text{C}$ angegeben ist.

Zur Ermittlung des notwendigen Reaktordurchmessers d_R wird eine Produktionsleistung von 5.000 jato einer 50 %igen wäßrigen Glyoxylsäure-Lösung angenommen (vgl. Kap. 2.1.2). Die Produktionsleistung an Glyoxylsäure selbst beträgt demnach 2.500 jato. Eine weitere Annahme ist die Aufteilung der Produktion auf fünf Reaktoren. Geht man ferner davon aus, daß die Reaktoren an 360 Tagen im Jahr jeweils 24 Stunden am Tag kontinuierlich in Betrieb sind und daß zwei Mole Glyoxylsäure unter Einsatz eines Mols Ozon entstehen (vgl. Kap. 2.1.2, Abb. 2.4), dann ergibt sich daraus die notwendige Ozoneinspeisung pro Reaktor bei vollständigem Umsatz an Ozon mit $M(\text{Glyoxylsäure}) = 74,036 \text{ g mol}^{-1}$ zu:

$$\dot{n}(\text{O}_3) = \frac{2.500 \text{ t/a} \cdot 10^6 \text{ g/t}}{360 \text{ d/a} \cdot 24 \text{ h/d} \cdot 3.600 \text{ s/h} \cdot 74,036 \text{ g/mol} \cdot 5 \cdot 2} = 0,109 \text{ mol s}^{-1} \quad (7.1)$$

Die Ozonausbeute aus Ozongeneratoren liegt im Bereich einiger Prozente. Bei der betrachteten Reaktion wird Ozon im Sauerstoffstrom erzeugt. Als Ozonausbeute werden 6 Gew.-% O_3 angenommen. Bei Verwendung eines Luftstroms wäre die Ausbeute noch geringer als beim reinen Sauerstoffstrom. Unter Einsatz moderner Generatoren können auch höhere Ausbeuten erreicht werden (Gottschalk *et al.* 2000), der angenommene Wert soll als Mittelwert dienen. Daraus errechnet sich der Eingangsmolenbruch von Ozon y_0 zu:

$$y_0 = \frac{6/48}{6/48 + 94/32} = 0,0408 \quad (7.2)$$

Der Gesamtmolenstrom des Gasgemisches (Sauerstoff/Ozon) beträgt dann: $\dot{n}_{\text{Gas}} = 24,5 \cdot 0,109 \text{ mol s}^{-1} = 2,66 \text{ mol s}^{-1}$. Ferner muß für die Reaktorberechnung eine Gasleerrohrgeschwindigkeit u_G gewählt werden. Sie bildet das Verhältnis aus dem Volumenstrom des Gases in halber Dispersionshöhe und der Querschnittsfläche der Säule. Hier spielt der sich einstellende Strömungsbereich eine wichtige Rolle. Bei geringer Gasleerrohrgeschwindigkeit liegt der homogene Strömungsbereich mit einer recht engen Blasengrößenverteilung von Kleinblasen vor; damit verbunden ist eine enge Verteilung der Aufstiegsgeschwindigkeit der einzelnen Blasen. Mit einer Erhöhung von u_G kann sich dieser Betriebszustand jedoch ändern. Es treten dann im heterogenen Strömungsbereich durch Koaleszenz neben Kleinblasen auch Großblasen auf, die mit wesentlich höherer Geschwindigkeit aufsteigen. Um einen Reaktordurchmesser zu erhalten, der nicht zu groß ist, wird $u_G = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ gewählt. Hier liegt mit Sicherheit der heterogene Strömungsbereich vor.

Aus dem benötigten Stoffmengenstrom des Gases läßt sich der Volumenstrom und daraus der Reaktordurchmesser berechnen, für den sich die gewählte Gasleerrohrgeschwindigkeit einstellt. Es wird dabei ideales Gasverhalten angenommen. Als Druck wird der Druck in halber Dispersionshöhe eingesetzt. Da sich dieser aus dem Umgebungsdruck und dem hydrostatischen Druck in halber Säulenhöhe zusammensetzt, müssen für dessen Berechnung Annahmen für die Reaktorlänge und den relativen Flüssigkeitsgehalt gemacht werden. Hier wird eine Reaktorlänge von $l_R = 7,5 \text{ m}$ und ein Flüssigkeitsgehalt von $\varepsilon_L = 0,75$ vorgegeben. Dabei entspricht ε_L dem Wert,

der sich für den Aufstrombetrieb berechnet (vgl. Gl. 7.4). Für den Durchmesser folgt dann:

$$d_R = \sqrt{\frac{4 \dot{n}_{\text{Gas}} R T}{\pi u_G P}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,66 \text{ mol/s} \cdot 8,31441 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 268,15 \text{ K}}{\pi \cdot 0,1 \text{ m/s} \cdot 130.000 \text{ Pa}}} \approx 0,8 \text{ m} \quad (7.3)$$

7.1 Aufstrombetrieb

Die Ermittlung der hydrodynamischen Parameter für den Stoffaustausch ist recht komplex, da diese nicht nur von den Stoffeigenschaften der eingesetzten Medien abhängen, sondern auch beispielsweise von der Geometrie des Reaktors und von der Art der Begasung. Für den Fall des Aufstrombetriebs liegt eine Vielzahl von Korrelationen vor, die jeweils auf einer bestimmten Anzahl untersuchter Systeme basieren. So ist bei der Auswahl auf die Übertragbarkeit auf das spezielle Problem zu achten.

Die erste zu bestimmende Größe ist der Gasgehalt ε_G , da die übrigen Größen von diesem abhängen. Für den Gasgehalt bietet sich wegen der Anzahl organischer Flüssigkeiten (auch Methanol) die Korrelation von Bach und Pilhofer (1978) an:

$$\frac{\varepsilon_G}{1 - \varepsilon_G} = 0,115 \left(\frac{\bar{u}_G^3}{\nu_L g \Delta \rho / \rho_L} \right)^{0,23} \quad (\Delta \rho / \rho_L \approx 1) \quad (7.4)$$

Nach Einsetzen der kinematischen Viskosität $\nu_L(\text{MeOH}, -5^\circ\text{C}) = 1,084 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (VDI 1977, Smith und Srivastava 1986) und $u_G = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ ergibt sich für den Gas- und den Flüssigkeitsgehalt:

$\varepsilon_G = 0,246$
$\varepsilon_L = 1 - \varepsilon_G = 0,754$

Eine weitere Größe ist die volumenbezogene Stoffübergangszahl $k_L a$, wobei hier bei einer Blasensäule als Bezug das Dispersionsvolumen gewählt wird. Es bietet sich die Korrelation von Akita und Yoshida (1973) an, da unter anderem auch Methanol als Flüssigphase verwendet wurde und die Gasgeschwindigkeit bis zu $0,4 \text{ m s}^{-1}$ betrug:

$$k_L a = 0,6 \frac{D}{d_R^2} \left(\frac{v_L}{D} \right)^{0,5} \left(\frac{g d_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0,62} \left(\frac{g d_R^3}{v_L^2} \right)^{0,31} \varepsilon_G^{1,1} \quad (7.5)$$

$$k_L a = 0,6 D^{0,5} d_R^{0,17} v_L^{-0,12} g^{0,93} \rho_L^{0,62} \sigma^{-0,62} \varepsilon_G^{1,1} \quad (7.6)$$

Hierbei ist zu bemerken, daß $k_L a$ vom Durchmesser des Reaktors abhängig ist, die untersuchten Systeme jedoch nur einen Durchmesser von bis zu $d_R = 0,6$ m besaßen. Es wird vorgeschlagen (Deckwer 1985), bei Durchmessern $d_R > 0,6$ m mit $d_R = 0,6$ m zu rechnen, da so auch Meßdaten von Säulen mit größerem Durchmesser mit Gl. 7.5 korreliert werden können. In Tabelle 7.1 sind die jeweils verwendeten Werte aufgeführt.

Tab. 7.1: Werte zur Berechnung von $k_L a$ nach Gl. 7.5.

$D(O_3, \text{MeOH}, -5^\circ\text{C})$ (vgl. Tab. 3.3)	$2,06 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
d_R (vgl. Gl. 7.3: 0,8 m)	0,6 m
$v_L(\text{MeOH}, -5^\circ\text{C})$ (vgl. Gl. 7.4)	$1,084 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
g	$9,81 \text{ m s}^{-2}$
$\rho_L(\text{MeOH}, -5^\circ\text{C})$ (Smith und Srivastava 1986)	$815,54 \text{ kg m}^{-3}$
$\sigma(\text{MeOH}, -5^\circ\text{C})$ (Reid <i>et al.</i> 1987, Lide 1994)	$24,65 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$
ε_G (vgl. Gl. 7.4)	0,246
$k_L a$	$0,147 \text{ s}^{-1}$

Hier sei noch einmal auf Gl. 7.3 hingewiesen: Die Annahmen für die Reaktorlänge und den relativen Flüssigkeitsgehalt beeinflussen den berechneten notwendigen Säulendurchmesser in geringem Maße. Da aber im folgenden immer mit $d_R = 0,6$ m gerechnet wird, verliert die Ungenauigkeit bei der Ermittlung von d_R ihren Einfluß.

Weiterhin wird die spezifische Phasengrenzfläche a nach der Korrelation von Akita und Yoshida (1974) abgeschätzt (Gl. 7.7). Problematisch ist auch hier der Reaktordurchmesser von $d_R = 0,8$ m, da der Wert außerhalb der berücksichtigten Geometrien liegt. Wie bei der Abschätzung von $k_L a$ wird auch hier mit $d_R = 0,6$ m gerechnet. Mit $d_R = 0,8$ m würde man den Einfluß des Durchmessers vermutlich auch überschätzen.

$$a d_R = 0,23 \left(\frac{g d_R^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0,5} \left(\frac{g d_R^3 \rho_L^2}{\eta_L^2} \right)^{0,12} \left(\frac{u_G^2}{g d_R} \right)^{0,06} \varepsilon_G \quad (7.7)$$

$$a = 0,23 \text{ g}^{0,56} d_R^{0,3} \rho_L^{0,74} \sigma^{-0,5} \eta^{-0,24} u_G^{0,12} \varepsilon_G \quad (7.8)$$

Die dynamische Viskosität von Methanol beträgt $\eta(\text{MeOH}, -5^\circ\text{C}) = 88,37 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s}$ (VDI 1977), die übrigen einzusetzenden Werte sind Tab. 7.1 zu entnehmen. Die spezifische Phasengrenzfläche errechnet sich somit zu $a = 650 \text{ m}^{-1}$.

Für die Umsatzberechnung stellt sich nun die Frage nach der Blasengrößenverteilung. Im heterogenen Strömungsbereich kann man nicht mehr nur mit einer Blasenklasse rechnen. Großblasen nehmen einen großen Teil des Gasvolumens ein, die spezifische Phasengrenzfläche einer Blase sinkt aber mit steigender Blasengröße, so daß Großblasen langsamer am Gasphasereaktand verarmen als Kleinblasen. Somit würde die notwendige Reaktorlänge bei einer einzelnen Blasenklasse deutlich zu gering ausfallen. Außerdem wird der Umsatz der Großblasen wegen der höheren Aufstiegsgeschwindigkeit aufgrund des größeren Auftriebs deutlich kleiner sein, als bei einer Berechnung mit einer Blasenklasse vorausgesetzt würde. Es finden sich aber im heterogenen Strömungsbereich oft bimodale Blasengrößenverteilungen (Deckwer 1985), so daß man die Verteilung vereinfachend durch zwei Blasenkollektive beschreiben kann, die jeweils sehr verschiedene mittlere Blasengrößen und auch Aufstiegsgeschwindigkeiten besitzen. Teilt man den Gasstrom in zwei Blasenklassen auf, so gilt für die mittlere Gasleerrohrgeschwindigkeit:

$$\bar{u}_G = u_{B,k}^* \varepsilon_{G,k} + u_{B,g}^* \varepsilon_{G,g} \quad (7.9)$$

Hierbei sind $u_{B,k}^*$ und $u_{B,g}^*$ die Blasenauftstiegsgeschwindigkeiten der Klein- und Großblasen im Schwarm, $\varepsilon_{G,k}$ und $\varepsilon_{G,g}$ sind die Gasgehalte der Klein- bzw. Großblasen. Bei der Berechnung des Gesamtumsatzes U des Gasphasereaktanden muß außer dem Umsatz der jeweiligen Blasenklasse (U_k , U_g) auch der jeweilige Gasgehalt und die jeweilige Blasenauftstiegsgeschwindigkeit im Schwarm berücksichtigt werden, da sich aus diesen Größen der Gasdurchsatz jeder Blasenklasse ergibt.

$$U = \frac{u_{B,k}^* \varepsilon_{G,k} U_k + u_{B,g}^* \varepsilon_{G,g} U_g}{\bar{u}_G} \quad (7.10)$$

Die einzelnen Gasgehalte müssen geschätzt werden. ε_G und a wurden aus den Literatur-Korrelationen berechnet ($\varepsilon_G = 0,246$ und $a = 650 \text{ m}^{-1}$). Da in bezug auf den Gesamtgasgehalt die spezifische Phasengrenzfläche recht groß zu sein scheint, muß

der Gasgehalt der Kleinblasen gegenüber dem der Großblasen dominieren. Es wird daher $\varepsilon_{G,k} = 0,170$ angenommen. Dann ist $\varepsilon_{G,g} = \varepsilon_G - \varepsilon_{G,k} = 0,076$. Der Durchmesser der Kleinblasen wird auf $d_{B,k} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ m geschätzt, die Aufstiegsgeschwindigkeit der Kleinblasen auf etwa $u_{B,k}^* = 0,2 \text{ m s}^{-1}$ (Grund *et al.* 1992). Dann ergibt sich rechnerisch unter Berücksichtigung der mittleren Gasleerrohrgeschwindigkeit die Aufstiegsgeschwindigkeit der Großblasen zu:

$$u_{B,g}^* = \frac{\bar{u}_G - u_{B,k}^* \varepsilon_{G,k}}{\varepsilon_{G,g}} = \frac{0,1 \text{ m/s} - 0,2 \text{ m/s} \cdot 0,170}{0,076} = 0,87 \text{ m s}^{-1} \quad (7.11)$$

Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von Grund *et al.* (1992). Auch der Durchmesser der Großblasen muß geschätzt werden. Es wird $d_{B,g} = 25 \cdot 10^{-3}$ m angenommen, also der zehnfache Durchmesser der Kleinblasen. Nun läßt sich die spezifische Phasengrenzfläche aus der Summe beider Blasenklassen berechnen:

$$a = a_k + a_g = \frac{6 \varepsilon_{G,k}}{d_{B,k}} + \frac{6 \varepsilon_{G,g}}{d_{B,g}} = \frac{6 \cdot 0,170}{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}} + \frac{6 \cdot 0,076}{25 \cdot 10^{-3} \text{ m}} = 426 \text{ m}^{-1} \quad (7.12)$$

Dieser Wert liegt deutlich unter der aus der Korrelation von Akita und Yoshida (1974) berechneten spezifischen Phasengrenzfläche von $a = 650 \text{ m}^{-1}$, ein solch hoher Wert ist aber mit der Aufteilung in Klein- und Großblasen rechnerisch nur zu erreichen, wenn tatsächlich nahezu keine Großblasen vorhanden oder die Kleinblasen deutlich kleiner wären. Deshalb wird mit dem konservativeren Wert $a = 426 \text{ m}^{-1}$ gerechnet. Der Sauterdurchmesser bezogen auf alle Blasen d_S beträgt dann:

$$d_S = \frac{6 \varepsilon_G}{a} = \frac{6 \cdot 0,246}{426 \text{ m}^{-1}} = 3,46 \cdot 10^{-3} \text{ m} \quad (7.13)$$

Schließlich wird der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient k_L nach der Korrelation von Akita und Yoshida (1974) abgeschätzt:

$$k_L = 0,5 \frac{D}{d_S} \left(\frac{v_L}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{g d_S^3}{v_L^2} \right)^{1/4} \left(\frac{g d_S^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{3/8} \quad (7.14)$$

$$k_L = 0,5 D^{0,5} d_S^{0,5} g^{0,625} \rho_L^{0,375} \sigma^{-0,375} \quad (7.15)$$

Mit d_S aus Gl. 7.13 und den in Tab. 7.1 aufgeführten Daten ergibt sich ein Wert von $k_L = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Berechnet man k_L hingegen aus $k_L a = 0,147 \text{ s}^{-1}$ (Gl. 7.5) und $a =$

426 m^{-1} (Gl. 7.12) bzw. 650 m^{-1} (Gl. 7.7) direkt ($k_L = k_{La}/a$), so ergibt sich $k_L = 3,45 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ bzw. $2,26 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Es wird hier bei der Umsatzberechnung mit $k_L = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ gerechnet.

Die Berechnung des Umsatzes U geschieht nun durch die Behandlung der Blasen als Kollektive von Einzelblasen mit den bereits abgeschätzten Eigenschaften. Dies ist jedoch nur zulässig, wenn die Verteilung in jeder Blasenklasse relativ eng ist, was hier vereinfachend angenommen wird. Für die Absorption eines verdünnten Gases aus einer Blase wird der Umsatz durch den Molenbruch des absorbierten Gases am Reaktoreingang (y_0) und -ausgang (y_1) definiert: $U = 1 - y_1/y_0$. Weiterhin wird die Stanton-Zahl eingeführt: $St = \text{Stoffübergangsstrom/Konvektionsstrom}$. Für eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Gasphasereaktanden (O_3) gilt im Diffusionsbereich:

$$U = 1 - e^{-St} \quad \text{mit} \quad St = \frac{L k_L 6 \tau}{d_B} \quad (7.16)$$

Hierbei ist τ die mittlere Verweilzeit einer Blase in der Dispersion. Für die Kleinblasen gilt: $\tau_k = l_R \cdot \varepsilon_{G,k} / u_{G,k} = l_R / u_{B,k}^*$. Dabei ist l_R die Reaktorlänge (Dispersionshöhe) und $u_{G,k}$ die Gasleerrohrgeschwindigkeit, wenn nur die Kleinblasen berücksichtigt werden. Für die Großblasen gilt entsprechend: $\tau_g = l_R / u_{B,g}^*$. Einsetzen in Gl. 7.16 führt mit $L = 1,7$ (Ostwald-Koeffizient) (vgl. Kap. 4.1, Tab. 4.3) und $k_L = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ zu:

$$U_k = 1 - \exp\left(-\frac{6 L k_L l_R}{d_{B,k} u_{B,k}^*}\right) = 1 - \exp(-5,63 \text{ m}^{-1} \cdot l_R) \quad (7.17)$$

$$U_g = 1 - \exp\left(-\frac{6 L k_L l_R}{d_{B,g} u_{B,g}^*}\right) = 1 - \exp(-0,129 \text{ m}^{-1} \cdot l_R) \quad (7.18)$$

Setzt man Gl. 7.17 und 7.18 in Gl. 7.10 ein, so erhält man den Gesamtumsatz der absorbierten Komponente in Abhängigkeit von der Reaktorlänge:

$$U = (u_{B,k}^* \varepsilon_{G,k} \cdot (1 - \exp(-5,63 \text{ m}^{-1} \cdot l_R)) + u_{B,g}^* \varepsilon_{G,g} \cdot (1 - \exp(-0,129 \text{ m}^{-1} \cdot l_R))) / \bar{u}_G \quad (7.19)$$

$$U = 0,34 \cdot (1 - \exp(-5,63 \text{ m}^{-1} \cdot l_R)) + 0,66 \cdot (1 - \exp(-0,129 \text{ m}^{-1} \cdot l_R)) \quad (7.20)$$

Dabei entsprechen die Klammerterme in Gl. 7.20 den Einzelumsätzen der Kleinblasen und Großblasen. Diese sind in Abb. 7.2 dargestellt. Hier muß darauf hingewiesen werden, daß bei dieser Berechnung die Gasblasen als vollständig segregiert be-

handelt werden. Tatsächlich können aber während des Blasenanstiegs Kleinblasen zu Großblasen koaleszieren und Großblasen wieder zu Kleinblasen zerfallen. Wegen der Vermischung ist der Umsatz dann jedoch nicht auf die beschriebene Weise zu ermitteln. Da aber die Geschwindigkeit von Zerfall und Koaleszenz der Blasen nicht bekannt ist, werden die Blasen als Summe von Einzelblasen betrachtet. Dies muß als Grenzfall angesehen werden.

Ein Problem bei der Reaktorauslegung stellt die Abfuhr der Reaktionswärme dar. Als Randbedingung der Produktion soll gelten, daß eine Produkt/Hydroperoxid-Konzentration von $1,5 \text{ kmol m}^{-3}$ aus Sicherheitsgründen nicht überschritten wird (Pollhammer *et al.* 1996). Der notwendige Volumenstrom der Flüssigkeit, der zu dieser Produkt/Hydroperoxid-Konzentration führt, berechnet sich aus der Ozoneinspeisung, wenn die pro Zeit erzeugte Produktmenge gleich der pro Zeit zugeführten Ozonmenge ist:

$$\dot{V}_L = \frac{0,109 \cdot 10^{-3} \text{ kmol s}^{-1}}{1,5 \text{ kmol m}^{-3}} = 7,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad (7.21)$$

Für die Reaktionsenthalpie von Ozonierungen geben Heins und Witthaus (1984) als Richtgröße einen Bereich von $\Delta H_R = -400$ bis -500 kJ mol^{-1} an. Eine Berechnung über die entsprechenden Bildungsenthalpien aus Inkrementmethoden war speziell wegen der Bildungsenthalpie des α -Methoxyhydroperoxids (vgl. Abb. 2.4) mit großem Fehler behaftet. Daher wird hier ein Wert von $\Delta H_R \approx -500 \text{ kJ mol}^{-1}$ angenommen. Geht man davon aus, daß das absorbierte Ozon vollständig abreagiert, so ergibt sich mit $\dot{n}(\text{O}_3) = 0,109 \cdot 10^{-3} \text{ kmol s}^{-1}$ (Gl. 7.1) die erzeugte Wärmemenge zu $\dot{Q}_{\text{erz}} \approx 50.000 \text{ W}$. Der Zusammenhang zwischen erzeugter Wärme und Temperaturerhöhung lautet:

$$\dot{Q} = c_p \dot{m} \Delta T \quad \text{mit} \quad \dot{m} = \dot{V} \rho \quad (7.22)$$

Die adiabatische Temperaturerhöhung berechnet sich dann unter vereinfachter Annahme konstanter Wärmekapazität c_p (MeOH, 268,15 K) = $2.370 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (VDI 1977) zu:

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}_{\text{erz}}}{c_p \dot{V}_L \rho_L} = \frac{50.000 \text{ W}}{2.370 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)} \cdot 7,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 815,54 \text{ kg m}^{-3}} = 356 \text{ K} \quad (7.23)$$

Dieser geringe Flüssigkeitsstrom führt also zu einer zu starken Erwärmung der Flüssigphase im Reaktor. Es wird daher ein Durchsatz von $\dot{V}_L = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ angenommen. Analog zu Gl. 7.23 errechnet sich nun eine Temperaturerhöhung von $\Delta T = 8 \text{ K}$. Für u_L ergibt sich:

$$u_L = \frac{\dot{V}_L}{A} = \frac{\dot{V}_L \cdot 4}{\pi d_R^2} = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \cdot 4}{\pi \cdot (0,8 \text{ m})^2} = 0,0064 \text{ m s}^{-1} \quad (7.24)$$

Mit $u_G = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ ist $u_G \gg u_L$, und u_L kann bei der Reaktorberechnung vernachlässigt werden.

7.2 Abstrombetrieb

Bei der Berechnung des Abstrombetriebs gelten grundsätzlich die gleichen Überlegungen wie beim Aufstrombetrieb, nur ergeben sich für die einzelnen hydrodynamischen Parameter (Gasgehalt, spezifische Phasengrenzfläche, Geschwindigkeit der Blasen) andere Werte. Da beim Abstrombetrieb nach unten gerichtete Strömungen auftreten, erhalten die hierfür verwendeten Größen negative Vorzeichen, um sie deutlich von der Strömung in Auftriebsrichtung zu unterscheiden.

Für den Betrieb einer Abstromblasensäule mit nach unten gerichteter Gasströmung ist eine ebenfalls nach unten gerichtete Flüssigphaseströmung notwendig, um die am Säulenkopf gebildeten Gasblasen mit nach unten zu bewegen, ohne daß sich am Säulenkopf ein Gaspolster ausbildet. Daher muß die Geschwindigkeit der Flüssigphase in die Abschätzung der hydrodynamischen Parameter mit einfließen. Um in einer Abstromblasensäule die Gasgeschwindigkeit von $u_G = -0,1 \text{ m s}^{-1}$ zu erreichen, wird für die Flüssigphasegeschwindigkeit ein Wert von $u_L = -0,4 \text{ m s}^{-1}$ angenommen. Daraus ergibt sich beim gewählten Reaktordurchmesser $d_R = 0,8 \text{ m}$ ein Volumenstrom von $\dot{V}_L = -0,201 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Der für den Aufstrombetrieb abgeschätzte flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient $k_L = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ wird mangels Korrelationen für den Abstrombetrieb übernommen. Die Blasengrößen ($d_{B,k} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, $d_{B,g} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) werden ebenfalls beibehalten, um die Reaktortypen besser vergleichen zu können. Die Folge des Abstrombetriebs für den Umsatz ist, daß die Großblasen wegen des größeren Auftriebs

nun im Gegensatz zum Aufstrombetrieb langsamer sind als die Kleinblasen. Somit hat der in den Großblasen befindliche Reaktand mehr Zeit, in die Flüssigkeit überzugehen. Für die Geschwindigkeit der Blasen gilt ähnlich dem Aufstrombetrieb:

$$\bar{u}_G = u_{B,k} \varepsilon_{G,k} + u_{B,g} \varepsilon_{G,g} \quad (7.25)$$

Nur werden hier die Geschwindigkeiten der beiden Blasenklassen $u_{B,k}$ und $u_{B,g}$ aus der Abstromgeschwindigkeit der Flüssigkeit und der Aufstiegsgeschwindigkeit der jeweiligen Einzelblasen berechnet, die einzelnen Gasgehalte $\varepsilon_{G,k}$ und $\varepsilon_{G,g}$ werden daraus rechnerisch abgeleitet.

Es werden die Korrelationen Gl. 7.26 und Gl. 7.27 von Herbrechtsmeister *et al.* (1985) herangezogen, die als Flüssigphase Wasser, CMC/Wasser und 0,4 % Ethanol in Wasser verwendet haben. Die Oberflächenspannung von letztgenannter Lösung betrug 55 mN m^{-1} , die von Methanol bei -5°C beträgt jedoch nur ca. 25 mN m^{-1} (vgl. Tab. 7.1). Die Gasanteile und Phasengrenzflächen sind deshalb vermutlich größer als die berechneten:

$$\varepsilon_G = 0,050 v_L^{-0,12} d_R^{0,14} u_L^{-1,20} u_G^{0,44} \quad (7.26)$$

Tab. 7.2: Werte zur Berechnung der Gasanteile ε_G und ε_L nach Gl. 7.26.

$v_L(\text{MeOH}, -5^\circ\text{C})$ (vgl. Gl. 7.4)	$1,084 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
d_R (vgl. Gl. 7.3: 0,8 m)	0,6 m
u_L	$-0,4 \text{ m s}^{-1}$
u_G	$-0,1 \text{ m s}^{-1}$
ε_G	$0,264 \approx 0,3$
ε_L	$0,736 \approx 0,7$

Dabei werden ε_G und ε_L aufgrund der Unsicherheit der Korrelation für das System gerundet.

Für die spezifische Phasengrenzfläche bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen geben Herbrechtsmeister *et al.* (1985) folgende Korrelation an:

$$a' = 774 d_R^{0,22} u_G^{0,62} u_L^{-1,20} \frac{1}{1 - \varepsilon_G} \quad (7.27)$$

Wegen $a = a' \cdot (1 - \varepsilon_G)$ folgt für die spezifische Phasengrenzfläche bezogen auf das Dispersionsvolumen:

$$a = 774 d_R^{0,22} u_G^{0,62} u_L^{-1,20} \quad (7.28)$$

Mit den gegebenen Daten (Tab. 7.2) berechnet sich: $a = 498 \text{ m}^{-1}$. Sowohl der Gasgehalt als auch die spezifische Phasengrenzfläche sind also etwas größer als im Aufstrombetrieb.

Die Geschwindigkeit der Gasblasen wird nicht so betrachtet wie beim Aufstrombetrieb. Bei diesem tragen die aufsteigenden Gasblasen eine ihnen anhaftende Flüssigkeitsschlepe mit sich. Dieser Flüssigkeitsstrom kann wiederum den Aufstieg anderer Blasen beschleunigen. Deshalb ist eine höhere Aufstiegsgeschwindigkeit von Gasblasen im Schwarm im Vergleich zu einzelnen Blasen möglich. Beim Abstrom hingegen wird die Bewegung der Blasen erst durch den Flüssigkeitsstrom erzeugt, so daß hier die stationäre Aufstiegsgeschwindigkeit von Einzelblasen (u_t , positives Vorzeichen) und die Abwärtsbewegung der Flüssigkeit (u_L^* , negatives Vorzeichen) versuchsweise durch Addition in Beziehung gesetzt werden.

Die Abstromgeschwindigkeit der Flüssigphase berechnet sich aus der Leerrohrgeschwindigkeit der Flüssigphase u_L und dem relativen Flüssigkeitsgehalt ε_L zu:

$$u_L^* = \frac{u_L}{\varepsilon_L} = \frac{-0,4 \text{ m s}^{-1}}{0,7} = -0,57 \text{ m s}^{-1}. \text{ Nach Mendelson (1967) gilt für die stationäre Auf-}$$

stiegsgeschwindigkeit von Einzelblasen für Flüssigkeiten niedriger Viskosität im Bereich $0,2 \leq d_B \leq 8 \text{ cm}$:

$$u_t = \sqrt{\frac{2 \sigma}{d_B \rho_L} + 0,5 d_B g} \quad (7.29)$$

Bei $d_{B,k} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ beträgt $u_{t,k} = 0,19 \text{ m s}^{-1}$, bei $d_{B,g} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ist $u_{t,g} = 0,35 \text{ m s}^{-1}$.

Dann ergibt sich mit $u_{B,k(g)} = u_L^* + u_{t,k(g)}$: $u_{B,k} = -0,38 \text{ m s}^{-1}$, $u_{B,g} = -0,22 \text{ m s}^{-1}$. Die Gasgehalte der Blasenklassen ergeben sich zu $\varepsilon_{G,k} = 0,21$ und $\varepsilon_{G,g} = 0,09$. Eine solche Aufteilung ist notwendig, um in der Summe die abgeschätzte spezifische Phasengrenzfläche zu erhalten.

Wie beim Aufstrom erfolgt die Umsatzberechnung beim Abstrombetrieb analog durch Aufteilung in zwei Klassen von Einzelblasenkollektiven, deren Anteile zum Gesamtumsatz zusammengerechnet werden. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der

Reaktorlänge ergibt (unter Berücksichtigung der negativen Vorzeichen von $u_{B,k}$ und $u_{B,g}$) nun:

$$U_k = 1 - \exp\left(\frac{6 L k_L I_R}{d_{B,k} u_{B,k}}\right) = 1 - \exp(-2,96 \text{ m}^{-1} \cdot I_R) \quad (7.30)$$

$$U_g = 1 - \exp\left(\frac{6 L k_L I_R}{d_{B,g} u_{B,g}}\right) = 1 - \exp(-0,512 \text{ m}^{-1} \cdot I_R) \quad (7.31)$$

Für den Gesamtumsatz U folgt:

$$U = (u_{B,k} \varepsilon_{G,k} \cdot (1 - \exp(-2,96 \text{ m}^{-1} \cdot I_R)) + u_{B,g} \varepsilon_{G,g} \cdot (1 - \exp(-0,512 \text{ m}^{-1} \cdot I_R))) / \bar{u}_G \quad (7.32)$$

$$U = 0,8 \cdot (1 - \exp(-2,96 \text{ m}^{-1} \cdot I_R)) + 0,2 \cdot (1 - \exp(-0,512 \text{ m}^{-1} \cdot I_R)) \quad (7.33)$$

Die Abhängigkeit des Gesamtumsatzes wird in Abb. 7.1 mit der bei Aufstrombetrieb verglichen.

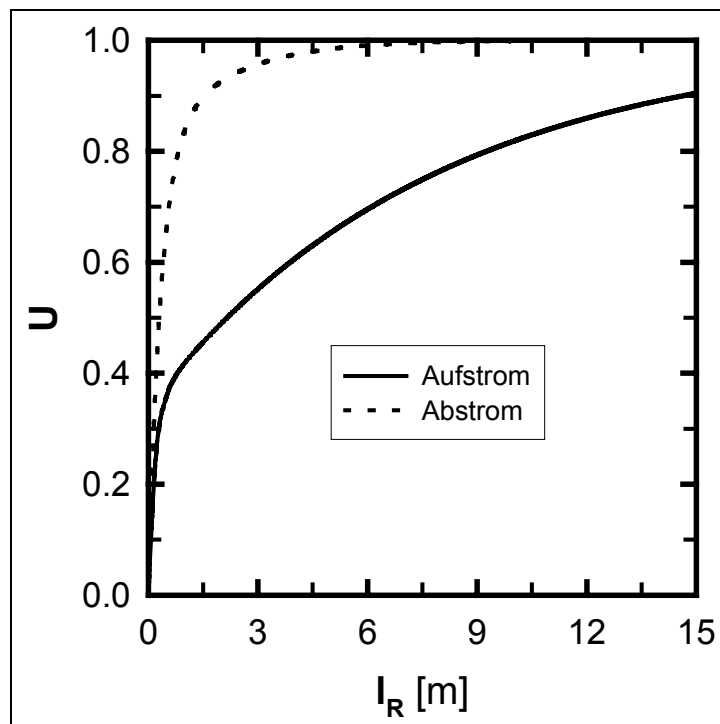


Abb. 7.1: Umsatz bei Aufstrom und Abstrom in Abhängigkeit von der Reaktorlänge (Gl. 7.20 und 7.33).

Der Vergleich zeigt deutlich den Vorteil des Abstrombetriebs bezüglich der Reaktorlänge. Während bei Aufstrombetrieb bei $I_R = 15 \text{ m}$ erst ein Umsatz von $U \cong 0,9$ erreicht wird, ist beim Abstrombetrieb ein Umsatz von $U = 0,99$ schon nach $5,8 \text{ m}$

Reaktorlänge erreicht. Betreibt man eine Abstromblasensäule, so ist die Flüssigkeitsumwälzung so groß, daß die Flüssigkeit extern gekühlt werden kann. Analog zu Gl. 7.23 ergibt sich hier die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit mit $\dot{V}_L = 0,201 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ zu $\Delta T = 0,13 \text{ K}$. Ein Kühler muß also einen recht großen Flüssigkeitsstrom kühlen, jedoch muß dabei nur eine geringe Temperaturänderung erreicht werden.

Um den in Abb. 7.1 gezeigten Unterschied zwischen den Betriebsarten zu verdeutlichen, sind in den Abb. 7.2 und 7.3 die Umsätze getrennt nach Klein- und Großblasen aufgetragen. Die Kleinblasen benötigen zwar bei Aufstrombetrieb wegen der etwas geringeren Wanderungsgeschwindigkeit im Blasenschwarm eine etwas geringere Dispersionshöhe zum vollständigen Umsatz. Anders ist die Situation aber bei den Großblasen. Diese bewegen sich bei Aufstrom verglichen mit Abstrom mit etwa der vierfachen Geschwindigkeit, so daß hier eine wesentlich größere Dispersionshöhe für einen vollständigen Umsatz benötigt wird.

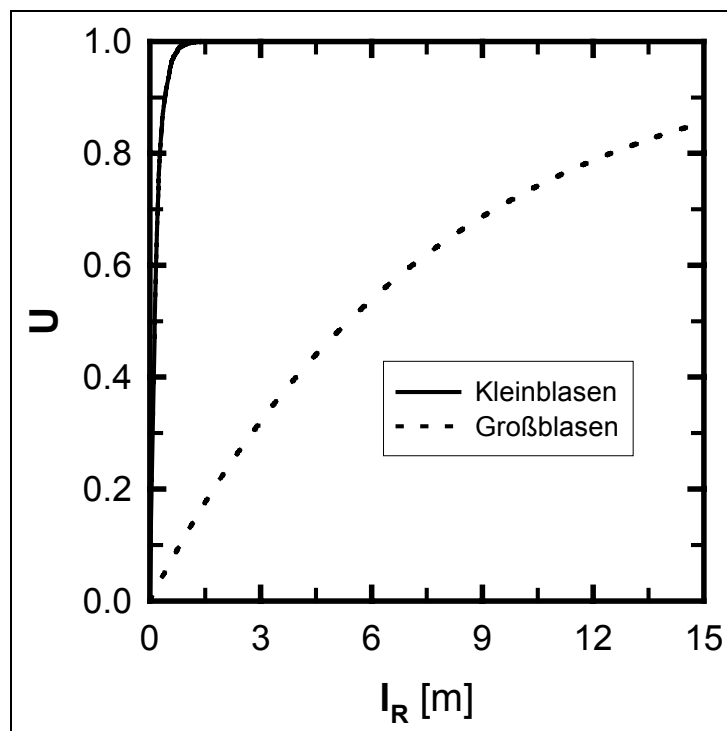


Abb. 7.2: Umsatz bei Aufstrom für Klein- und Großblasen (Gl. 7.17 und 7.18).

Die gezeigten Abbildungen machen deutlich, daß nicht vereinfachend mit einer Blasenklasse gerechnet werden kann, da diese bei geringem Blasendurchmesser den Effekt der Großblasen nicht berücksichtigen würde.

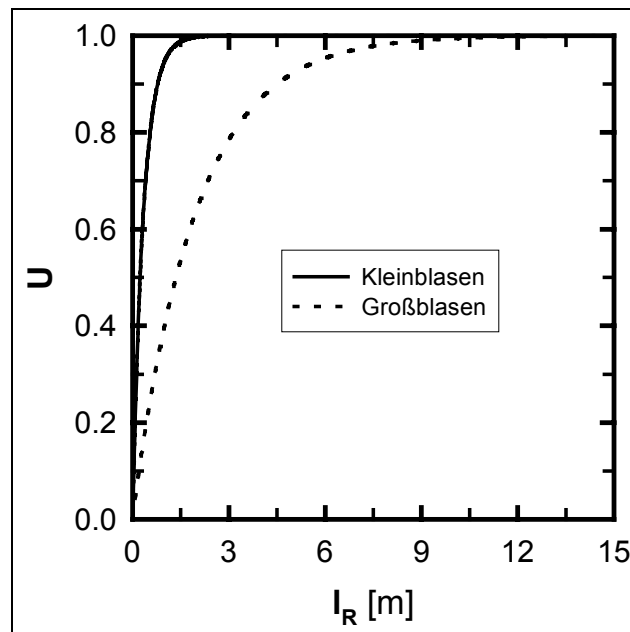


Abb. 7.3: Umsatz bei Abstrom für Klein- und Großblasen (Gl. 7.30 und 7.31).

Einschränkend sei aber auch noch einmal darauf hingewiesen, daß die Koaleszenz und der Zerfall von Gasblasen beim Durchströmen des Reaktors ausgeschlossen wurden (vollständige Segregation der Blasen), da deren Intensität nicht bekannt ist. Je höher die Geschwindigkeit dieser Vorgänge aber ist, um so mehr gleichen sich die Umsätze in den verschiedenen Blasenklassen einander an.

Eine andere entscheidende Frage bei der Wahl der Betriebsart ist jedoch ein Vergleich der Kosten für den Bau einer höheren Säule für Aufstrombetrieb mit den Kosten für die Umwälzung des immerhin 63-fachen Flüssigkeitsvolumens beim Abstrombetrieb. Verzichtet man bei Aufstrombetrieb auf vollständigen Umsatz und strebt nur beispielsweise $U = 0,9$ an, so muß natürlich der Verlust durch einen höheren Energieeintrag aufgrund einer höheren Ozonproduktion berücksichtigt werden. Entweder ist bei gleicher Ozonkonzentration am Reaktoreingang die Produktionsleistung für das Produkt geringer, oder es muß eine höhere Ozonkonzentration in der Gasphase vorgelegt werden. Die gezeigten Umsatzberechnungen könnten als Grundlage für eine solche Berechnung dienen.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Stoffübergangsphänomene bei der Ozonierung von Alkenen untersucht. Aufgrund des hohen Energiegehalts des Ozons und der Wärmetönung der Reaktionen sind Ozonierungen irreversible Reaktionen. In der industriellen Synthese haben sie aus Kosten- und Sicherheitsgründen nur in speziellen Fällen Bedeutung. Eine solche Anwendung ist die Ozonolyse von Maleinsäuredimethylester zur Herstellung von Glyoxylsäure.

Nach der Untersuchung der Ozonierung von Cycloocten und Cyclododecen in Ethanol als Modellreaktionen wurde daher die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol untersucht. Bei allen Systemen wurde besonders auf die Beschleunigung des Stofftransports durch die chemischen Reaktionen und auf mögliche gasseitige Transportwiderstände eingegangen, die bei hohen Gaslöslichkeiten und schnellen Reaktionen auftreten können. Auch der Angriff des Ozons auf das Lösungsmittel mußte beachtet werden, da er einerseits einen zusätzlichen Verbrauch des Ozons bedingt und andererseits zu unerwünschten Nebenprodukten führen kann. Dabei ist der Ozonverlust ein wichtiger Punkt auch deshalb, weil gerade die Ozonherstellung einen erheblichen Kostenfaktor bei der Durchführung von Ozonolysen darstellt.

Die Untersuchungen wurden in einem mechanisch gerührten Rührzellenreaktor unter Analyse der Gas- und der Flüssigphase durchgeführt, wobei meist die Gas/Flüssig-Grenzfläche eben gehalten wurde, um die spezifische Phasengrenzfläche vorzugeben. Bei der Ozonierung der Cycloalkene in Ethanol bei 278 K traten Beschleunigungsfaktoren E bis zu 300 auf. In Verbindung mit der hohen Löslichkeit des Ozons erreichte der gasseitige Transportwiderstand bei Cycloocten bis zu 50 % Anteil am Gesamtwiderstand des Stofftransports, aber auch beim Cyclododecen war der Gasphase-Widerstand signifikant. Bei technischen Anwendungen ist mit noch höheren Widerständen auf der Gasseite zu rechnen, weil die in dieser Arbeit eingesetzten Alkenkonzentrationen von bis zu 0,1 M eher moderate Eduktkonzentrationen darstellen.

Eine Ozonierung des Lösungsmittels Ethanol konnte sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase beobachtet werden. Allein die Reaktion mit Ethanol lag im Absorptionsbereich mit schneller Reaktion bei Beschleunigungsfaktoren E von 3 bis

8. Diese Konkurrenzreaktion trat allerdings erst bei geringen Alkenkonzentrationen deutlich in Erscheinung.

Ein anderes Bild zeigte sich bei der Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in Methanol bei 268 K. Die Reaktion lief nicht nur wegen der niedrigeren Temperatur, sondern auch aufgrund der Substitution der Doppelbindung durch Elektronenakzeptoren deutlich langsamer ab. So erreichten die Beschleunigungsfaktoren maximal Werte bis zu $E = 4$. Der Anteil des gasseitigen Stofftransportwiderstandes lag unter 5 %, also deutlich niedriger als bei den Cycloalkenen. Die Nebenreaktion mit dem Lösungsmittel Methanol trat wiederum dann besonders in Erscheinung, wenn die Alkenkonzentration niedrig war.

Die Ozonierung von Maleinsäuredimethylester konnte durch Absorptionsmessungen im kinetisch kontrollierten Bereich untersucht werden. Hierbei bestätigte sich die in der Literatur für Ozonierungen allgemein beschriebene Kinetik zweiter Ordnung, jeweils erster Ordnung bezüglich beider Reaktanden. Ein Problem stellte die Frage nach einem genauen Wert für die Löslichkeit des Ozons dar. Aufgrund der Reaktivität der Alkohole war eine verlässliche Messung nicht möglich. In der Literatur finden sich entsprechend Löslichkeiten nur für inerte Substanzen wie beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Wasser. Deshalb wurden die ermittelten kinetischen Konstanten bei den verschiedenen Temperaturen jeweils als Produkt aus den tatsächlichen Geschwindigkeitskonstanten und der Löslichkeit angegeben. Für die übrigen Berechnungen wurde die Löslichkeit grob abgeschätzt. Eigene Löslichkeitsmessungen wurden für Wasser und wässrige Elektrolytlösungen durchgeführt und zur Erweiterung des Modells von Weisenberger und Schumpe (1996) genutzt.

Auf der Basis der kinetischen Messungen wurde die kontinuierliche Ozonierung von Maleinsäuredimethylester in einer Aufstrom- und in einer Abstromblasensäule verglichen. Abstrombetrieb wird im allgemeinen dann bevorzugt, wenn auf eine möglichst lange Verweilzeit der Gasphase abgezielt wird. Dies ist allerdings für Ozonierungen wegen der raschen Abreicherung der Gasphase an Ozon, die am Modell von Einzelblasen abgeschätzt wurde, nicht der entscheidende Grund für die Wahl einer Abstromblasensäule, sondern vielmehr die Wärmeabfuhr. Bei der stark exothermen Ozonierung wird eine externe Kühlung und damit eine schnelle Umwälzung der Flüssigphase notwendig. Die hohe Flüssigkeitsgeschwindigkeit kann ohne zusätzlichen

Energieaufwand für den Abstrombetrieb genutzt werden, der einen weitgehend vollständigen Ozonumsatz bereits bei kleinerer Reaktorlänge ermöglicht.

9 Literaturverzeichnis

Akita, K. und Yoshida, F. (1973), Gas holdup and volumetric mass transfer coefficient in bubble columns. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **12**(1), 76-80.

Akita, K. und Yoshida, F. (1974), Bubble size, interfacial area, and liquid-phase mass transfer coefficient in bubble columns. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **13**(1), 84-91.

Aleksandrov, Y. A., Tarunin, B. I. und Perepletchikov, M. L. (1976), Solubility of ozone in some liquid homogeneous compounds and their mixtures. *J. Gen. Chem. USSR*, **46**(1), 1-3.

Bach, H. F. und Pilhofer, T. (1978), Variation of gas hold-up in bubble columns with physical properties of liquids and operating parameters of columns. *Ger. Chem. Eng.*, **1**, 270-275.

Bailey, P. S. (1978), *Ozonation in organic chemistry, Volume I, Olefinic compounds*, Academic Press, New York.

Bailey, P. S. (1982), *Ozonation in organic chemistry, Volume II, Nonolefinic compounds*, Academic Press, New York.

Battino, R. (1981), Oxygen and ozone. *Solubility Data Series*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford.

Briner, E. und Perrottet, E. (1939), Détermination des solubilités de l'ozone dans l'eau et dans une solution aqueuse de chlorure de sodium; calcul des solubilités de l'ozone atmosphérique dans les eaux. *Helv. Chim. Acta*, **22**, 397-404.

Chauvette, R. R. (1976), 3-Halo cephalosporins. US 3962227.

Christner, H. K. (1974), *Experimentelle und theoretische Bestimmung der Druck- und Temperaturabhängigkeit von Zündgrenzen, dargestellt am Beispiel von Alkohol/Luft-Gemischen*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg.

Colberg, P. J. und Lingg, A. J. (1978), Effect of ozonation on microbial fish pathogens, ammonia, nitrate, nitrite and BOD in simulated reuse hatchery water. *J. Fish. Res. Board Can.*, **35**, 1290-1296.

Comte, A., Kohls, O. und Scheper, T. (1995), Faseroptische Chemo- und Biosensoren. *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, **46**, 18-22.

Criegee, R. und Wenner, G. (1949), Die Ozonisierung des 9,10-Oktalins. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **564**, 9-15.

Criegee, R. (1953), Über den Verlauf der Ozonspaltung (III. Mitteilung). *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **583**, 1-36.

Criegee, R. (1973), Die Ozonolyse. *Chemie in unserer Zeit*, **7**(3), 75-81.

Danckwerts, P. V. (1951), Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, **43**(6), 1460-1467.

Deckwer, W.-D. (1985), *Reaktionstechnik in Blasensäulen*, Salle und Sauerländer, Frankfurt am Main.

Fischer, F. und Tropsch, H. (1917), Notiz über Farbe und Oxydationswert einiger Ozonlösungen. *Ber. Chem. Ges.*, **50**, 765-767.

Fuller, E. N., Ensley, K. und Giddings, J. C. (1969), Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *J. Phys. Chem.*, **73**(11), 3679-3685.

Goebel, C. G., Brown, A. C., Oehlschlaeger, H. F. und Rolfes, R. P. (1957), Method of making azelaic acid. US 2813113.

Gottschalk, C., Libra, J. A. und Saupe, A. (2000), *Ozonation of water and waste water*, Wiley-VCH, Weinheim, New York.

Grund, G., Schumpe, A. und Deckwer, W.-D. (1992), Gas-liquid mass transfer in a bubble column with organic liquids. *Chem. Eng. Sci.*, **47**(13/14), 3509-3516.

Harries, C. (1903), Ueber Oxydationen mittels Ozon. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **36**, 1933-1936.

Heins, A. und Witthaus, M. (1984), Alkenspaltung mit Ozon als technisches Verfahren. *Henkel-Referate*, **20**, 42-49.

Herbrechtsmeier, P., Schäfer, H. und Steiner, R. (1985), Influence of operating parameters on interfacial area in downflow bubble columns. *Ger. Chem. Eng.*, **8**, 57-64.

Higbie, R. (1935), The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365-389.

Kawamura, F. (1932), *J. Chem. Soc. Jpn. Pure Chem. Sect.*, **53**, 783-787.

Kirk, R. E. und Othmer, D. F. (1967), *Encyclopedia of chemical technology*, 2nd ed., Vol. 14, Wiley, New York, S. 412.

Kirschner, M. J. (1991), Ozone. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, fifth edition, VCH, Weinheim, Vol. A 18, S. 350.

Kosak-Channing, L. F. und Helz, G. R. (1983), Solubility of ozone in aqueous solutions of 0-0.6 M ionic strength at 5-30 °C. *Environ. Sci. Technol.*, **17**(3), 145-149.

Landolt-Börnstein (1951), *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., 1. Band, 3. Teil, Springer-Verlag, Berlin.

Langlais, B., Reckhow, D. A. und Brink, D. R. (1991), *Ozone in water treatment: application and engineering*, Lewis Publishers, Chelsea.

Leitzke, O. (1984), Ein neues Verfahren zur Ad- und Desorption von Ozon – Eine Verbesserung zur Erzeugung und zum Eintrag von Ozon. *Chem.-Ing.-Tech.*, **56**(6), 473-476.

Lewis, W. K. und Whitman, W. G. (1924), Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.*, **16**(12), 1215-1220.

- Lide, D. R. (1994), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 75th ed., CRC Press, Boca Raton.
- Littel, R. J., Versteeg, G. F. und Van Swaaij, W. P. M. (1991), Physical absorption into non-aqueous solutions in a stirred cell reactor. *Chem. Eng. Sci.*, **46**(12), 3308-3313.
- Lühning, P. und Schumpe, A. (1989), Gas solubilities (H₂, He, N₂, CO, O₂, Ar, CO₂) in organic liquids at 293.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, **34**(2), 250-252.
- Luther, R. (1905), Zur Kenntnis des Ozons. *Z. Elektrochem.*, **11**, 832-835.
- Mailfert, M. (1894), Sur la solubilité de l'ozone. *Compt. Rend.*, **119**, 951-953.
- Meddows Taylor, J. (1947), Some characteristics of ozone in relation to water treatment. *J. Inst. Water Eng.*, **2**, 187-201.
- Mendelson, H. D. (1967), The prediction of bubble terminal velocities from wave theory. *AIChE Journal*, **13**(2), 250-253.
- Moelwyn-Hughes, E. A. (1970), *Physikalische Chemie*, Thieme, Stuttgart.
- Pierotti, R. A. (1963), The solubility of gases in liquids. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1840-1845.
- Pollhammer, S., Scaller, J. und Winetzhammer, W. (1996), Hydrogenolytic reduction of peroxidic ozonolysis products. US 5543560.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M. und Poling, D. E. (1987), *The properties of gases and liquids*, fourth edition, McGraw-Hill Book Company, New York.
- Reiss, H., Frisch, H. L., Helfand, E. und Lebowitz, J. L. (1960), Aspects of the statistical thermodynamics of real fluids. *J. Chem. Phys.*, **32**(1), 119-124.
- Roth, J. A. und Sullivan, D. E. (1981), Solubility of ozone in water. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**(2), 137-140.
- Rothmund, V. (1912), Die Löslichkeit des Ozons in verdünnter Schwefelsäure. *Nernsts' Festschrift*, 391-394.
- Sajtos, A., Wechsberg, M. und Roithner, E. (1986), Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäure und Glyoxylsäurederivaten. EP 99981.
- Schönbein, C. F. (1840), Recherches sur la nature de l'odeur qui se manifeste dans certaines actions chimiques. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, **10**, 706-710.
- Schöne, E. (1873), Ueber das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander. *Ber. Chem. Ges.*, **6**, 1224-1229.
- Schumpe, A. und Nigam, K. D. P. (1996), Mass transfer. In: *Three-phase sparged reactors*, Herausgeber: Nigam, K. D. P. und Schumpe, A., Gordon and Breach, Amsterdam, S. 169-300.
- Sharma, M. M. und Danckwerts, P. V. (1970), Chemical methods of measuring interfacial area and mass transfer coefficients in two-fluid systems. *Brit. Chem. Eng.*, **15**(4), 522-528.

- Singer, P. C. und Zilli, W. B. (1975), Ozonation of ammonia in wastewater. *Wat. Res.*, **9**, 127-134.
- Smith, B. D. und Srivastava, R. (1986), *Thermodynamic data for pure compounds, Part B, Halogenated hydrocarbons and alcohols*, Elsevier, Amsterdam.
- Sorbe, G. (1995), *Sicherheitstechnische Kenndaten chemischer Stoffe*, 47. Erg. Lfg. 9/95, Band 2, S. 158, ecomed, Landsberg/Lech.
- Stumm, W. (1958), Ozone as a disinfectant for water and sewage. *J. Boston Soc. Civil Eng.*, **45**, 68-79.
- Thiel-Böhm, A. (1991), *Explosionsgrenzen methanhaltiger Brenngasgemische. Experimentelle Bestimmung und Simulation*, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Verfahrenstechnik, Nr. 258, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Verein Deutscher Ingenieure (1977), *VDI-Wärmeatlas. Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 3. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf.
- Versteeg, G. F., Blauwhoff, P. M. M. und Van Swaaij, W. P. M. (1987), The effect of diffusivity on gas-liquid mass transfer in stirred vessels. Experiments at atmospheric and elevated pressures. *Chem. Eng. Sci.*, **42**(5), 1103-1119.
- Weast, R. C. (1975), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 56th ed., CRC Press, Cleveland.
- Weisenberger, S. und Schumpe, A. (1996), Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K. *AIChE Journal*, **42**(1), 298-300.
- Weissermel, K. und Arpe, H.-J. (1998), *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, New York.
- Wilhelm, E. und Battino, R. (1971), Estimation of Lennard-Jones (6,12) pair potential parameters from gas solubility data. *J. Chem. Phys.*, **55**(8), 4012-4017.
- Wilhelm, E., Battino, R. und Wilcock, R. J. (1977), Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.*, **77**(2), 219-262.

10 Symbolverzeichnis

a, a'	Spezifische Phasengrenzfläche bezogen auf das Dispersionsvolumen bzw. Flüssigkeitsvolumen, m^{-1}
A	Phasengrenzfläche, Reaktorquerschnittsfläche, m^2
A_B	Blasenoberfläche, m^2
c	Konzentration, $mol\ m^{-3}$
c^0	Konzentration zur Zeit $t = 0$, $mol\ m^{-3}$
$c_{B,0}$	Konzentration des Flüssigphasereaktanden im Kern der Flüssigkeit, $mol\ m^{-3}$
c_{eq}	Gleichgewichtskonzentration, $mol\ m^{-3}$
c_G	Gasphasekonzentration, $mol\ m^{-3}$
$c_{G,i}$	Gasphasekonzentration an der Phasengrenzfläche, $mol\ m^{-3}$
c_i	Ionenkonzentration, $mol\ m^{-3}$
c_L	Flüssigphasekonzentration, $mol\ m^{-3}$
$c_{L,i}$	Flüssigphasekonzentration an der Phasengrenzfläche, $mol\ m^{-3}$
c_L^*	Hypothetische Konzentration an der Phasengrenzfläche im Gleichgewicht mit dem Kern der Gasphase, $mol\ m^{-3}$
c_M	Gasphasekonzentration am Meßgerät, $mol\ m^{-3}$
c_P	Spezifische Wärme, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
c_S	Salzkonzentration, $mol\ m^{-3}$
d	Ableitung
d_B	Blasendurchmesser, m
d_R	Reaktordurchmesser, m
d_S	Sauterdurchmesser, m
D	Diffusionskoeffizient, $m^2\ s^{-1}$
E	Beschleunigungsfaktor
E_i	Beschleunigungsfaktor bei Absorption mit momentaner Reaktion
$E(\theta)$	Verweilzeitverteilungsfunktion
g	Erdbeschleunigung, $9,81\ m\ s^{-2}$
G_C, G_i	Gibbssche Freie Enthalpien, $J\ mol^{-1}$
h	Höhe, m
h_G	Gasspezifischer Parameter, $m^3\ mol^{-1}$
$h_{G,0}$	Gasspezifischer Parameter bei $T = 298,15\ K$, $m^3\ mol^{-1}$
h_i	Ionenspezifischer Parameter, $m^3\ mol^{-1}$
h_T	Gasspezifischer Temperaturparameter, $m^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$

H	Henry-Konstante, $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
H_0	Henry-Konstante in reinem Wasser, $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ha	Hatta-Zahl
ΔH_R	Reaktionsenthalpie, J mol^{-1}
j	Stofffluß, $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
k	Boltzmann-Konstante, $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k	Stoffübergangskoeffizient, m s^{-1}
k_G	Gasseitiger Stoffübergangskoeffizient, m s^{-1}
k_{Ga}, k_{Ga}'	Volumenbezogene gasseitige Stoffübergangszahl, s^{-1}
k_L	Flüssigkeitsseitiger Stoffübergangskoeffizient, m s^{-1}
k_{La}, k_{La}'	Volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffübergangszahl, s^{-1}
$k_{1, 2, m, n}$	Geschwindigkeitskonstante 1., 2., m-ter, n-ter Ordnung, verschieden
K_L	Flüssigkeitsseitiger Stoffdurchgangskoeffizient, m s^{-1}
K_{La}, K_{La}'	Volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangszahl, s^{-1}
K_S	Sechenov-Konstante, $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
l_R	Reaktorlänge, m
L	Ostwald-Koeffizient
m	Masse, kg
\dot{m}	Massenstrom, kg s^{-1}
M	Molmasse, kg mol^{-1}
n	Stoffmenge, mol
\dot{n}	Stoffmengenstrom, mol s^{-1}
N	Rührerdrehzahl, s^{-1}
N_A	Avogadrosche Konstante, $6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
p	Partialdruck, Pa
P	Druck, Pa
P_S	Kopfdruck der Flüssigkeitssäule, Pa
\dot{Q}	Wärmestrom, W
r	Reaktionsgeschwindigkeit, $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
R	Gaskonstante, $8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
R_{Aa}, R_{Aa}'	Absorptionsgeschwindigkeit, $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
R_{Da}'	Desorptionsgeschwindigkeit, $\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sherwood-Zahl

St	Stanton-Zahl
t	Zeit, s
T	Temperatur, K
u_B	Blasengeschwindigkeit, m s^{-1}
u_B^*	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit im Schwarm, m s^{-1}
u_G	Gasleerrohrgeschwindigkeit, m s^{-1}
u_L	Flüssigkeitsleerrohrgeschwindigkeit, m s^{-1}
u_L^*	Flüssigkeitsgeschwindigkeit, m s^{-1}
u_t	Stationäre Aufstiegsgeschwindigkeit von Einzelblasen, m s^{-1}
U	Umsatz
V	Volumen, m^3
V_A	Molares Volumen bei Siedetemperatur und 101.325 Pa, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_B	Blasenvolumen, m^3
V_L	Flüssigkeitsvolumen, m^3
V_0	Molares Volumen bei 273,15 K und 101.325 Pa, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
V_1	Molares Volumen der Flüssigkeit, $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
\dot{V}	Volumenstrom, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
x	Ortskoordinate, m
$x_{B,O}, x_{B,U}$	Molenbruch eines Brenngases an der oberen bzw. unteren Explosionsgrenze
x_i	Anzahl der Ionensorte i in der Summenformel eines Salzes
x_2	Molenbruch-Löslichkeit
y_0, y_1	Eingangsmolenbruch bzw. Ausgangsmolenbruch

Griechische Symbole

α	Bunsen-Koeffizient
α_0	Bunsen-Koeffizient in reinem Wasser
α_2	Polarisierbarkeit des Gases, m^3
δ_L	Flüssigkeitsseitige Grenzschichtdicke, m
ε_G	Relativer Gasgehalt
ε_L	Relativer Flüssigkeitsgehalt
$\varepsilon_1/k, \varepsilon_2/k$	Lennard-Jones-Energieparameter, K
ϕ	Assoziationsfaktor
η	Dynamische Viskosität, Pa s

μ_1	Dipolmoment des Lösungsmittels, D
ν	Kinematische Viskosität, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_A, ν_B	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente A bzw. B
θ	Verweilzeit, s
ρ	Dichte, kg m^{-3}
σ	Oberflächenspannung, N m^{-1}
σ_1, σ_2	Lennard-Jones-Längenparameter, m
τ	Verweilzeit, s
∂	Partielle Ableitung
Δ	Differenz
Σ_v	Diffusionsvolumen

Indizes

g	Großblasen
G	Gas
k	Kleinblasen
L	Flüssigkeit

11 Anhang

Tabellen zu den Ozonlöslichkeiten (Kap. 4)

Tab. 11.1: Kinetik des Ozonabbaus in Wasser bei $T = 298\text{ K}$, Ozonkonzentration in der Gasphase: $1,09\text{ mol m}^{-3}$ (Kap. 4.2).

$t\text{ [s]}$	$c_L(\text{O}_3)\text{ [mol m}^{-3}\text{]}$
60	0,281
120	0,279
180	0,291
300	0,285
600	0,279
1260	0,248
1500	0,237

Tab. 11.2: Nach dem Löslichkeitsmodell von Weisenberger und Schumpe (1996) (Gl. 2.28 und 2.29) mit den Parametern aus Tab. 4.7 berechnete Sechenov-Konstanten K_S für Ozon (Kap. 4.2.2).

Salz	$T\text{ [K]}$	$K_S\text{ (calc.) [m}^3\text{ kmol}^{-3}\text{]}$
NaCl	298,2	0,154
KCl	298,2	0,132
Na_2SO_4	298,2	0,352
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	298,2	0,214
MgSO_4	298,2	0,289
MgSO_4	293,2	0,271
MgSO_4	288,2	0,253
MgSO_4	283,2	0,235
MgSO_4	278,2	0,218

Tab. 11.3: Experimentelle Bunsen-Koeffizienten α_{exp} bzw. Henry-Konstanten H_{exp} und Aussalzeffekte für wäßrige Mischsalz-Lösungen bei $T = 298,2 \text{ K}$ sowie nach dem Modell von Weisenberger und Schumpe (1996) berechnete Henry-Konstanten H_{calc} (Kap. 4.2.2).

$$\alpha_0 = 0,248; H_0 = 9,19 \text{ kPa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (Tab. 4.4); } H = (V_0 \cdot 101325 \text{ Pa})/\alpha$$

Mischsalz	α_{exp} [-]	H_{exp} [kPa m ³ mol ⁻¹]	$\log(\alpha_0/\alpha_{\text{exp}}) =$ $\log(H_{\text{exp}}/H_0)$	H_{calc} [kPa m ³ mol ⁻¹]
0,42 M KCl + 0,85 M Na ₂ SO ₄	0,125	18,2	0,299	20,8
0,7 M NaCl + 0,7 M Ca(NO ₃) ₂	0,188	12,1	0,120	16,6

Tabellen zur Ozonierung der Cycloalkene in Ethanol (Kap. 5)

Tab. 11.4: Gemessene flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten k_L für das System Sauerstoff/Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen (Kap. 5.1).

Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	$k_L(\text{O}_2) \text{ (exp.) } [10^{-4} \text{ m s}^{-1}]$		
	T = 274,2 K	T = 278,2 K	T = 283,2 K
50	0,48	0,49	0,59
	0,42	0,47	0,62
100	0,80	0,90	0,88
	0,87	0,86	0,92
150	1,13	1,15	1,28
		1,16	1,26
	1,13	1,16	1,27
		1,15	1,27
200	1,43	1,49	1,61
	1,38	1,50	1,54

Tab. 11.5: Nach Gl. 5.4 berechnete flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizienten k_L für das System Sauerstoff/Ethanol bei unterschiedlichen Temperaturen (Kap. 5.1).

Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	$k_L(\text{O}_2)$ (calc.) [10 ⁻⁴ m s ⁻¹]		
	T = 274,2 K	T = 278,2 K	T = 283,2 K
50	0,49	0,53	0,57
100	0,81	0,87	0,94
150	1,09	1,16	1,26
200	1,34	1,43	1,55

Tab. 11.6: Zur Ermittlung der k_L -Werte in Tab. 11.5 wurden die dimensionslosen Kennzahlen Sh, Re und Sc (Gl. 5.2) unter Verwendung folgender Daten berechnet:

$d_{\text{Rührer}} = 4,0 \text{ cm}$ (vgl. Tab. 3.1)		
$\phi(\text{EtOH}) = 1,5$ (Reid <i>et al.</i> 1987) (vgl. Tab. 3.3)		
$M(\text{EtOH}) = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$		
$V_A(\text{O}_2) = 28,04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Kirschner 1991) (vgl. Tab. 3.3)		
$\rho(\text{EtOH})$ [kg m ⁻³] (Weast 1975)		
T = 274,2 K: 805,4	T = 278,2 K: 802,1	T = 283,2 K: 797,9
$\eta(\text{EtOH})$ [10 ⁻⁵ Pa s] (VDI 1977)		
T = 274,2 K: 174,58	T = 278,2 K: 160,71	T = 283,2 K: 145,48

Tab. 11.7: Berechnete gasseitige Stoffübergangskoeffizienten k_G für Ozon bei T = 278,2 K; $\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ h}^{-1}$ (Kap. 5.1).

Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	$k_G(\text{O}_3)$ [10 ⁻² m s ⁻¹]
50	2,12
150	2,73
250	1,82

Tab.11.8: Ozon-Selbstzerfall sowie Gasphasereaktion mit Ethanol bei $T = 278,2 \text{ K}$ und $N = 150 \text{ min}^{-1}$ im flüssigkeitsfreien Reaktor. Ethanol-Startkonzentration bei der Gasphasereaktion: $c^0(\text{EtOH}) = 0,265 \text{ mol m}^{-3}$ (Kap. 5.2).

Ozon-Selbstzerfall		Gasphasereaktion mit Ethanol	
t [min]	$c(\text{O}_3) [\text{mol m}^{-3}]$	t [min]	$c(\text{O}_3) [\text{mol m}^{-3}]$
0	0,716	0	0,398
15	0,676	2	0,388
30	0,654	5	0,377
90	0,631	11	0,342
		20	0,299
		40	0,245

Tab.11.9: Ozonreaktion mit als Flüssigphase vorgelegtem Ethanol ($V_L = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $T = 278,2 \text{ K}$) nach gestopptem Gasfluß bei $N = 150 \text{ min}^{-1}$ sowie mit stationärem Gasfluß ($\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ h}^{-1}$) bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen (Kap. 5.2).

gestoppter Gasfluß		stationärer Gasfluß	
Dampfdruck Ethanol: $c_G(\text{EtOH}) = 1,0 \text{ mol m}^{-3}$ (Weast 1975)		$c(\text{O}_3) \text{ Eingang} = 0,61 \text{ mol m}^{-3}$ $c_G(\text{EtOH}) = 0,65 \text{ mol m}^{-3}$	
t [min]	$c(\text{O}_3) [\text{mol m}^{-3}]$	N [min^{-1}]	E [-]
2	0,531	50	7,98
5	0,324	100	4,62
7,5	0,229	150	4,69
10	0,144	200	3,18
15	0,069		

Tab. 11.10: Volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangszahl $K_L a'$ und volumenbezogene Stoffübergangszahl $k_L a'E$ bei der Ozonierung von Cyclododecen in Ethanol ($V_L = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $T = 278,2 \text{ K}$; $\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ h}^{-1}$) (Kap. 5.2).

N = 50 min ⁻¹		c ⁰ (O ₃) Eingang: 0,321 mol m ⁻³	N = 150 min ⁻¹		c ⁰ (O ₃) Eingang: 0,413 mol m ⁻³
c(Alken) [mol m ⁻³]	K _L a' [10 ⁻² s ⁻¹]	k _L a'E [10 ⁻² s ⁻¹]	c(Alken) [mol m ⁻³]	K _L a' [10 ⁻² s ⁻¹]	k _L a'E [10 ⁻² s ⁻¹]
50,8	6,91	10,1	30,4	5,68	7,68
39,2	6,24	8,73	20,2	4,05	4,97
31,6	5,15	6,75	12,0	2,55	2,89
24,2	4,17	5,15	6,88	1,31	1,39
16,3	2,69	3,07	3,90	0,72	0,74
11,0	1,75	1,91	2,28	0,78	0,81
7,96	1,07	1,13			
5,82	0,81	0,85			
4,52	0,53	0,55			
3,68	0,51	0,53			
2,86	0,60	0,61			
2,72	0,38	0,38			

N = 150 min ⁻¹		c ⁰ (O ₃) Eingang: 0,342 mol m ⁻³	N = 250 min ⁻¹		c ⁰ (O ₃) Eingang: 0,321 mol m ⁻³
c(Alken) [mol m ⁻³]	K _L a' [10 ⁻² s ⁻¹]	k _L a'E [10 ⁻² s ⁻¹]	c(Alken) [mol m ⁻³]	K _L a' [10 ⁻² s ⁻¹]	k _L a'E [10 ⁻² s ⁻¹]
50,8	7,12	10,6	80,4	7,79	12,1
40,6	6,32	8,90	70,8	7,33	11,0
29,6	5,28	6,96	59,0	7,42	11,2
21,6	4,14	5,11	46,8	6,57	9,40
14,3	3,00	3,48	35,4	5,98	8,23
9,04	1,68	1,82	28,0	4,99	6,46
6,62	1,16	1,22	20,0	3,75	4,52
4,90	0,56	0,57	13,5	2,58	2,92
4,62	0,45	0,46	8,82	1,63	1,76
2,70	0,40	0,40	5,54	0,93	0,97
2,32	0,34	0,35	4,28	0,60	0,62
1,98	0,46	0,47	4,10	0,47	0,48
2,04	0,48	0,49	4,02	0,44	0,45

Tab. 11.11: Volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangszahl $K_L a'$ und volumenbezogene Stoffübergangszahl $k_L a'E$ bei der Ozonierung von Cycloocten in Ethanol ($V_L = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $T = 278,2 \text{ K}$; $\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ h}^{-1}$) (Kap. 5.2).

N = 50 min ⁻¹			N = 150 min ⁻¹		
$c^0(\text{O}_3)$ Eingang: 0,225 mol m ⁻³			$c^0(\text{O}_3)$ Eingang: 0,208 mol m ⁻³		
c(Alken) [mol m ⁻³]	$K_L a'$ [10 ⁻² s ⁻¹]	$k_L a'E$ [10 ⁻² s ⁻¹]	c(Alken) [mol m ⁻³]	$K_L a'$ [10 ⁻² s ⁻¹]	$k_L a'E$ [10 ⁻² s ⁻¹]
46,2	11,5	24,4	46,2	10,4	19,9
37,2	9,85	17,9	38,2	11,8	25,5
29,6	8,26	13,3	29,8	10,4	19,7
21,6	7,54	11,5	22,4	8,75	14,6
14,6	5,28	6,96	15,0	6,33	8,91
9,00	3,26	3,84	9,60	4,16	5,14
5,12	1,64	1,78	4,80	2,44	2,75
3,22	0,75	0,78	2,40	1,08	1,14
2,14	0,46	0,47	1,00	0,58	0,59
1,30	0,32	0,33	0,20	0,16	0,16
0,76	0,20	0,20			
0,44	0,10	0,10			
0,32	0,02	0,02			

N = 250 min ⁻¹		$c^0(\text{O}_3)$ Eingang: 0,225 mol m ⁻³
c(Alken) [mol m ⁻³]	$K_L a'$ [10 ⁻² s ⁻¹]	$k_L a'E$ [10 ⁻² s ⁻¹]
36,0	10,2	19,1
29,4	7,10	10,5
21,4	8,26	13,3
13,8	6,89	10,1
7,00	4,38	5,48
2,44	1,90	2,08
0,54	0,60	0,61
0	0,11	0,11

Tabellen zur Ozonierung von MDE in Methanol (Kap. 6)

Tab. 11.12: Daten zur Ermittlung der Kinetik der Ozonierung von MDE nach Gl. 6.2 (Kap. 6.1).

T = 264,2 K			
$c^*(O_3)$ [mol m ⁻³]	$c^*(O_3)^m \cdot k$ [10 ⁻³ s ⁻¹]	Regressions- koeffizient	c_{MDE}^0 [mol m ⁻³]
0,128	0,389	0,9980	46,94
0,574	1,96	0,9984	52,01

T = 268,2 K			
$c^*(O_3)$ [mol m ⁻³]	$c^*(O_3)^m \cdot k$ [10 ⁻³ s ⁻¹]	Regressions- koeffizient	c_{MDE}^0 [mol m ⁻³]
0,132	0,370	0,9971	51,44
0,299	0,704	0,9989	47,03
0,613	1,50	0,9897	52,99
1,37	3,48	0,9944	48,91
1,71	4,45	0,9875	51,85

T = 273,2 K			
$c^*(O_3)$ [mol m ⁻³]	$c^*(O_3)^m \cdot k$ [10 ⁻³ s ⁻¹]	Regressions- koeffizient	c_{MDE}^0 [mol m ⁻³]
0,134	0,331	0,9989	48,22
0,276	0,709	0,9990	47,23

Tab. 11.13: Nach Gl. 5.4 berechnete $k_L a'$ -Werte des Systems Sauerstoff/Methanol bei T = 268,2 K (Kap. 6.2).

Rührerdrehzahl [min ⁻¹]	$k_L a'(O_2)$ [10 ⁻³ s ⁻¹]
50	1,22
75	1,63
100	2,01
125	2,36
150	2,69

Tab. 11.14: Beschleunigungsfaktoren E und gasseitige Anteile am Stofftransportwiderstand ($Gp.$) während der Ozonierung von MDE bei ebener Phasengrenzfläche ($T = 268,2 \text{ K}$; $V_L = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ h}^{-1}$) (Kap. 6.3).

N = 50 min ⁻¹			N = 75 min ⁻¹			N = 100 min ⁻¹		
c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,60 mol m ⁻³			c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,62 mol m ⁻³			c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,60 mol m ⁻³		
c ⁰ (MDE) = 112,5 mol m ⁻³			c ⁰ (MDE) = 104,6 mol m ⁻³			c ⁰ (MDE) = 106,1 mol m ⁻³		
t [min]	E [-]	Gp. [%]	t [min]	E [-]	Gp. [%]	t [min]	E [-]	Gp. [%]
0	3,02	2,68	0	3,11	4,12	0	1,76	2,61
1	3,19	2,82	1	3,11	4,12	1	2,10	3,10
2	3,20	2,83	2	3,17	4,19	2	2,25	3,31
3	3,13	2,77	3	3,34	4,40	3	2,10	3,10
4	3,14	2,78	4	3,33	4,40	4	2,00	2,96
5	3,15	2,79	5	3,33	4,40	5	2,20	3,24
10	3,20	2,83	10	3,44	4,53	10	2,25	3,31
15	3,47	3,06	15	3,43	4,52	15	2,46	3,61
20	3,51	3,10	20	3,07	4,06	20	2,46	3,61
25	4,04	3,55	25	3,11	4,12	25	2,31	3,40
30	3,75	3,31	30	3,27	4,32	30	2,17	3,20
35	4,97	4,33	35	3,09	4,09	35	2,58	3,78
40	4,22	3,70	40	2,96	3,93	40	2,28	3,36
45	3,07	2,72	45	2,95	3,92	45	1,94	2,88
50	3,73	3,29	50	2,60	3,47	50	1,68	2,49
55	3,00	2,66	55	2,54	3,39	55	1,89	2,79
60	3,17	2,80	60	2,64	3,51	60	3,59	5,18
75	3,27	2,89	75	2,60	3,47	75	2,85	4,17
90	3,44	3,04	90	2,14	2,86	90	1,29	1,93

Fortsetzung von Tab. 11.14:

N = 100 min ⁻¹			N = 125 min ⁻¹			N = 150 min ⁻¹		
c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,64 mol m ⁻³			c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,62 mol m ⁻³			c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,61 mol m ⁻³		
c ⁰ (MDE) = 106,8 mol m ⁻³			c ⁰ (MDE) = 97,84 mol m ⁻³			c ⁰ (MDE) = 111,8 mol m ⁻³		
t [min]	E [-]	Gp. [%]	t [min]	E [-]	Gp. [%]	t [min]	E [-]	Gp. [%]
0	2,63	3,85	0	2,25	4,12	3	1,61	3,36
2	2,97	4,33	10	2,49	4,53	4	1,51	3,16
3	3,12	4,54	15	2,48	4,52	5	1,62	3,37
4	2,96	4,32	20	2,22	4,06	10	1,49	3,11
5	2,85	4,16	25	2,25	4,12	15	1,40	2,92
10	3,02	4,40	30	2,37	4,32	20	1,34	2,80
15	3,04	4,43	35	2,24	4,09	25	1,28	2,69
20	3,27	4,75	40	2,15	3,93	30	1,23	2,57
30	2,58	3,78	45	2,14	3,92	35	2,16	4,44
35	2,30	3,38	50	1,89	3,47	40	2,10	4,32
40	2,66	3,90	55	1,84	3,39	45	1,86	3,84
45	2,48	3,64	60	1,91	3,51	50	1,95	4,03
50	2,20	3,24	75	1,88	3,47	55	1,75	3,63
55	2,31	3,40	90	1,55	2,86	60	2,06	4,25
60	3,26	4,73				75	1,80	3,74
75	2,48	3,64				90	1,32	2,77
90	2,33	3,43						

Tab. 11.15: Beschleunigungsfaktoren E bei der Absorption von Ozon mit in der Flüssigphase vorgelegtem reinem Methanol und ebener Phasengrenzfläche ($T = 268,2 \text{ K}$; $V_L = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; $\dot{V} = 0,180 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \text{ h}^{-1}$) (Kap. 6.3).

N = 50 min ⁻¹		N = 100 min ⁻¹		N = 100 min ⁻¹		N = 150 min ⁻¹	
c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,63 mol m ⁻³		c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,59 mol m ⁻³		c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,60 mol m ⁻³		c ⁰ (O ₃) (Eingang): 1,62 mol m ⁻³	
t [min]	E [-]	t [min]	E [-]	t [min]	E [-]	t [min]	E [-]
0	4,34	2	2,17	0	1,62	2	1,50
1	4,72	3	2,05	1	1,63	3	1,35
2	4,75	4	2,28	2	1,89	4	1,27
3	4,44	5	2,21	3	2,01	5	1,36
4	4,13	6	2,19	4	1,83	10	1,30
5	3,67	7	2,02	5	1,75	20	1,04
15	3,40	8	2,15	10	2,04	40	1,15
45	2,53	9	2,08	18	1,70	60	1,37
60	3,04	10	2,02	45	2,05	90	2,00
90	2,42	14	2,24	60	1,81		
		15	2,17	90	2,84		
		30	1,92				
		60	1,78				
		96	1,83				
		120	2,01				

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname	Rischbieter, Eberhard
Geburtsdatum	25. Oktober 1968
Geburtsort	Braunschweig
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch

Bildungsgang

1975 – 1979	Grundschule Flechtorf
1979 – 1981	Orientierungsstufe Lehre
1981 – 1988	Gymnasium Neue Oberschule, Braunschweig Schulabschluß: Abitur
Oktober 1988 - Juli 1995	Chemie-Studium an der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig
Januar 1995 - Juli 1995	Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie Thema: Modellbildung zur Abschätzung von Gaslöslichkeiten Betreuer: Prof. Dr. A. Schumpe Hochschulabschluß: Diplom
seit Juli 1995	Dissertation am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig Thema: Ozonierung von Alkenen in Alkoholen als Lösungsmittel Betreuer: Prof. Dr. A. Schumpe
seit Juli 1995	Angestellter im Öffentlichen Dienst als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

Publikation

E. Rischbieter, A. Schumpe und V. Wunder (1996)
Gas solubilities in aqueous solutions of organic
substances. *J. Chem. Eng. Data*, **41**(4), 809-812.